

WILHELM KOENIGS.

A. Persönlicher Teil.

Wilhelm Koenigs wurde am 22. April 1851 zu Dülken im Rheinlande geboren, wo sein Vater Franz Wilhelm Koenigs die von seinem Onkel und späteren Schwiegervater Gerhard Mevissen in den 20er Jahren ins Leben gerufene, noch heute als Aktiengesellschaft im Familienbesitz befindliche Niederrheinische Flachsspinnerei nach dem Tode des Gründers 1843 selbständig weiterführte und im Laufe der Jahre neben anderen industriellen Unternehmungen zu hoher Blüte brachte.

Wilhelm, von den Verwandten und nahestehenden Freunden auch im späteren Leben »Will«, im Münchener Laboratorium meist »King« genannt, verbrachte mit seinem zwei Jahre jüngeren Bruder Richard die ersten glücklichen Kinderjahre in den Häusern und Baumgärten der Eltern und Großeltern in Dülken. Großvater Koenigs betrieb ein Seidengeschäft und hatte, herrlich für die Enkelkinder, daneben einen Laden, mit allen möglichen und unmöglichen Dingen gefüllt, den er aus alter Gewohnheit immer noch weiterführte. Zu den Spielen der beiden Brüder gesellte sich noch die um zwei Jahre ältere einzige Schwester, während die drei älteren Brüder schon mehr eine Gruppe für sich bildeten und die städtische lateinlose Schule in Dülken besuchten¹⁾.

Will war ein stillvergnügter und zufriedener Junge, der sich selbständig zu beschäftigen wußte und willig hinter dem jüngeren Bruder herzog, der, impulsiver und lebhafter, oft für den älteren gehalten wurde.

1856 zogen die Eltern nach Cöln in ein altes Haus in der Sternengasse, mit Treppen und Treppchen in den dicken, bezinnten

¹⁾ Ich verdanke diese gütigen Mitteilungen über die Kindheit und Schuljahre von Wilhelm Koenigs, welche für seine spätere Lebensführung so charakteristische Vorzeichen bieten, seiner Schwester, meiner hochverehrten Freundin Fräulein Elise Koenigs in Berlin.

Th. Curtius.



W. Koenigs.

Mauern und einem mächtigen Keller. Obwohl eine Inschrift das Erbauungsjahr auf 1619 festsetzte, glaubten die Kinder doch fest, daß die heilige Ursula auf ihrer Flucht vor den Hunnen in dem Keller des Hauses anno 450 ermordet worden sei. Die vier größeren Kinder kamen zur Schule. Will und Rik wurden einige Zeit von einem Hauslehrer unterrichtet und kamen dann in die Privatschule eines Herrn Rath. Sehr berühmt war diese Schule wohl nicht; eines Tages meldete Will die Erhöhung des Schulgeldes zu Hause an: »weil sie jetzt in einer tapezierten Klasse saßen«. Will war ein guter, fleißiger Schüler, der immer gewissenhaft und ohne Ermahnung seine Aufgaben erledigte. Beim Spielen war er erfindungsreich, äußerst geduldig, nachgiebig und ausdauernd, namentlich als Baumeister. Selten, aber dann gründlich, packte ihn der Eigensinn, der ihn stundenlang von den Geschwistern fernhalten konnte.

Ostern 1862 trat unser Freund in die Quinta des Friedrich-Wilhelm-Gymnasiums zu Cöln ein, das unter der Leitung des ausgezeichneten Pädagogen Professor Jäger stand. Die Gymnasialjahre machte er glatt durch und legte im Sommer 1868 als Siebzehnjähriger das Abiturientenexamen ab. Während sich sonst jeder Junge auf den Abschluß der Schulzeit freut, war Will beim Herannahen des Examens, obwohl er sicher war, das Mündliche geschenkt zu bekommen, still in sich gekehrt, und gestand, nach der Ursache gefragt, treuherzig: »Es war so nett auf dem Gymnasium, und schade ist es, daß es aufhört.«

Vater Koenigs hatte nur die Volksschule besucht, bestand jedoch darauf, daß alle seine Söhne das Gymnasium absolvierten. Aber außer bei dem Ältesten, den er zum Leiter der Dülkener Fabrik bestimmte, ließ er den anderen volle Freiheit in der Wahl des Berufes. So fanden sich in der heranwachsenden Familie neben dem Fabrikanten und hervorragenden Kaufmann, neben dem Bankherrn ausgezeichnete Juristen und Staatsbeamte, und unser Koenigs sollte das Gelehrtentum vertreten.

Mehr als die Ausbildung durch die Schule, die Koenigs das von den Eltern und Großeltern überkommene Prinzip der Arbeit als den Grundzug auch seines Lebens übermitteln hatte, haben auf ihn aber die ausgezeichneten Menschen erzieherisch eingewirkt, welche sich in dem Kreise seines Elternhauses zusammenfanden.

Mit dem Hause der Eltern stand Mauer an Mauer das des Bruders der Mutter, des in den Rheinlanden hochgeehrten Gustav Mevissen. Durch die gemeinsamen Interessen von Vater und Onkel waren die beiden Familien ganz zu einer einzigen vereinigt. Dazu kam das Mevissensche Landhaus in Godesberg, das den Kindern in den

Ferien und an freien Tagen im Sommer die köstlichste Erholung vom engen Stadtgetriebe bot. Große Spaziergänge, Waldhüttenbauten im nahen Kottenforst, Wanderungen im Siebengebirge brachten angenehme Abwechslung. Vom Vater wie vom Onkel hörte man viel von wirtschaftlichen, politischen und finanziellen Fragen reden, welche die Herren in ihrem großen, mannigfaltigen Wirkungskreise beschäftigten. Onkel Mevissen hatte aber auch großes Interesse für geschichtliche, philosophische und literarische Dinge, über die er sich in längeren Auseinandersetzungen zu verbreiten pflegte und dabei artiges Zuhören von seinen Neffen beanspruchte. Dadurch entstand viel Anregung und Belehrung, und besonders stolz waren die Jungen, wenn sie im Auftrage des Onkels auf Bücherauktionen Ankäufe machen durften. Dem umständlichen, strengen, pedantischen Wesen des Mevissenschen Hauses hielten die Eltern unseres Koenigs mit ihrem frischen, natürlich wohlwollenden Sinn und ihrem klaren Menschenverstande das glücklichste Gegengewicht. Im Elternhause mit seiner großen Gastfreundschaft gegen die verschiedenartigsten Menschen wurde unserem Freunde Duldsamkeit und Rücksicht gegen Andersdenkende gelehrt. Jedes voreilige Aburteilen war verboten; der Grundsatz der Eltern galt, daß sich jedem eine gute Seite abgewinnen lasse, und »wäre es schließlich auch nur eine komische«. Abneigung gegen Dünkel und Blasiertheit hat sich denn auch auf unseren Freund in stärkster Weise vererbt und blieb ihm Führer durchs Leben. War er in größerer Geselligkeit eher still und kritisch, so war er sein ganzes Leben hindurch in der Familie und im Freundeskreise belebend, teilnehmend, hilfsbereit, von großem Taktgefühl und rührender Zartheit und Rücksicht. Dabei besaß Koenigs, auch im späteren Leben, durchaus keine eigentlich weiche oder gar weichliche Natur. Mit sehr vielen Menschen verknüpfte ihn große Sympathie; gegen andere hegte er aber auch ausgeprägten Widerwillen, den zu unterdrücken ihm schwer fiel.

Im Herbst 1868 beginnen die Lern- und Wanderjahre unseres Koenigs. Er ging nach Berlin und zwar, wohl ursprünglich angeregt durch die frühen Eindrücke in den väterlichen Spinnereien, mit der Absicht, sich an der Gewerbeakademie auf das Ingenieurfach vorzubereiten und speziell Maschinenbau zu studieren. Nebenher hörte er naturwissenschaftliche und mathematische Vorlesungen an der Gewerbe-, Bau- und Bergakademie und an der Universität. Aber die Fäden, die ihn zum Studium der Chemie leiteten, spannen sich alsbald an: er hörte die Vorlesung von Baeyer, arbeitete im Winter 1869/70 im Laboratorium von A. W. Hofmann, im Sommersemester 1871 im Laboratorium der Bergakademie unter Finkener und in den Sommerferien darauf bei Fresenius in Wiesbaden. Der Entschluß,

speziell Chemie zu studieren, war damit gefaßt, und im Herbst 1871 siedelte Koenigs nach Bonn in das Laboratorium von Kekulé über. Dort, wo neben dem berühmten Meister ausgezeichnete Dozenten wie Wallach und Zincke wirkten, vollendete er bis zum Herbst 1874 eine wissenschaftliche Untersuchung: »Über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Äthylendisulfosäure«. Hier waren neben Kekulé der Mineraloge vom Rath und vor allem der Physiker Clausius seine Lehrer. Ebe er aber am 18. März 1875 den Doktorhut in Bonn erwarb, ging er noch während des Wintersemesters 1874/75 nach Heidelberg, wo er die Vorlesungen von Bunsen und Kirchhoff hörte. Unter den Opponenten bei der Verteidigung seiner Thesen finden wir den Namen »Dr. Claisen«. Charakteristisch für den Schüler des Kekulé'schen Instituts in jener Zeit ist die These: »Bei Annahme wechselnder Valenz verliert der Valenzbegriff jede Bedeutung«. Seinem verehrten Meister Kekulé hat er nach dessen Tode im Juli 1896 einen warm empfundenen und die wissenschaftliche Bedeutung Kekulé's in knapper Form ausgezeichnet beleuchtenden Nachruf in der Münchener medizinischen Wochenschrift gewidmet¹⁾.

Die dreijährige Studienzeit in Bonn hatte Koenigs mit seiner rheinischen Heimat wieder in engste Berührung gebracht. Aber auch der vorhergehende Aufenthalt in Berlin hatte nicht nur auf den Studenten, sondern auch auf den Menschen Koenigs bedeutsamen Einfluß ausgeübt. Einer oder der andre seiner Brüder waren zu gleicher Zeit stets dort, und dann waren alle »Koenigskinder« gern gesehene und wohl behütete Gäste im Hause von Adalbert Delbrück, dem Begründer und Inhaber des bekannten Bankhauses Delbrück, Leo & Comp., und seiner feinsinnigen Gattin. Dort verkehrten viele Gelehrte, Staatsbeamte und Politiker. Das aus den rheinischen Kaufmannskreisen Aufgenommene wurde für den jungen Studierenden dadurch in trefflichster Weise ergänzt und erweitert. Durch die Beziehungen zum Delbrückschen Hause kamen dann auch wieder viele aus diesem Kreise studierende junge Freunde in Bonn mit Koenigs zusammen und verkehrten mit ihm im Cölner Elternhause.

Noch einmal verweilte der junge Doktor ein Sommersemester 1875 in Berlin, um analytische Chemie bei Professor Finkener zu treiben. Das folgende Wintersemester 1875/76 finden wir ihn in Zürich im technologischen Laboratorium des Polytechnikums tätig. Dann zog er nach München in das Bayersche Laboratorium ein, dem und dessen Meister er bis an seinen Tod 30 Jahre lang treu blieb.

¹⁾ München. mediz. Wochenschrift 1896, Nr. 39, 40 und 41.

Koenigs schildert selbst in dem tief empfundenen Nachruf für seinen Freund Hans von Pechmann¹⁾ den anregenden Kreis aufstrebender Forscher, in den er in München eintrat, und die schöne, arbeitsfrohe Zeit, die sich nunmehr vor ihm auftat. Seine eigenen Arbeiten zeigen uns alsbald, wie sich die von ihm gefaßte Neigung für die Aufklärung der Alkaloide immer mehr Bahn bricht. Nachdem es ihm dann gelungen, 1879 als erste große Tat das Chinolin, das bis dahin nur als Zersetzungsprodukt der Chinapräparate bekannt war, synthetisch aus Allyl-anilin zu bereiten, blieb seine Arbeitskraft für die Zukunft fast ausschließlich Untersuchungen über die Chinaalkaloide zugewandt. Im Januar 1881 habilitierte sich Koenigs als Dozent für Chemie dann auch auf Grund einer Arbeit: »Studien über die Alkaloide«²⁾. Nach den ersten grundlegenden folgte im Laufe der Jahre eine Fülle weiterer Arbeiten, welche bis auf die über Acetylverbindungen der Zucker und Studien in der Campherreihe den Alkaloiden galten. Zu diesen Untersuchungen überließ ihm der Chef des Institutes gern strebsame Doktoranden, die er zu ausgezeichneten Mitarbeitern heranzubilden verstand. Die Resultate aller Arbeiten, die er teils allein und mit seinem langjährigen treuen Assistenten Bernhart, teils mit seinen Schülern ausführte, sind in 99 Publikationen in knapper, außerordentlich klarer Form fast alle in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft niedergelegt. Sehr tüchtige, hochgeschätzte Chemiker für die technische Wissenschaft sind auf Grund dieser Arbeiten von Koenigs herangebildet worden. Aber auch spätere Universitätslehrer, wie z. B. I. Comstock, verdanken der Arbeit mit Koenigs viel von ihren Erfolgen. Wir alle haben damals in etwas von seinen vielen guten Ratschlägen und Mitteilungen profitiert. Als schon die Schatten des nahenden Todes auf seinen Weg fielen, hat Koenigs seine Arbeiten in einer ausführlichen Abhandlung: »Die Konstitution der Chinaalkaloide« als sein wissenschaftliches Testament noch einmal zusammengefaßt in den Annalen der Chemie veröffentlicht³⁾. Wenn es ihm auch nicht gelungen war, das hohe, vorgesteckte Ziel, den künstlichen Aufbau des Chinins zu erreichen, so konnte er doch die Konstitution der Chinaalkaloide im allgemeinen mit großer Wahrscheinlichkeit feststellen und mit Genugtuung auf die in einem Vierteljahrhundert treuer, unentwegter Arbeit erzielten Erfolge zurückschauen. Über Koenigs wissenschaftliche Leistungen wird der Hauptteil dieses Nachrufes handeln, mit liebevollster Hingabe verfaßt von einem her-

¹⁾ B. 36, 18 ff. [1903].

²⁾ Schon am 20. November 1880 in München bei Straub in Druck gegeben: im Buchhandel vergriffen.

³⁾ A. 347, 143 ff. Eingelaufen bei der Redaktion am 6. März 1906.

vorragenden Kenner des Gebietes der Alkaloide. Dem Arbeitsfelde von Koenigs am nächsten stand der leider ebenfalls viel zu früh heimgegangene ausgezeichnete Chemiker Zd. H. Skraup. Trotzdem sich ihre Arbeiten oft berührten — »wir haben unser ganzes Leben immer am selben Faden gesponnen«, schreibt Skraup¹⁾ —, verband beide Forscher stets herzliche gegenseitige Verehrung, »ohne daß dieses dezentennienlange Nebeneinanderarbeiten auch nur im geringsten einen Schatten auf ihre persönlichen Beziehungen hätte werfen können«. Bei der Jubelfeier zu Ehren A. von Baeyers 70. Geburtstage 1905 begingen die beiden Forscher »das silberne Jubiläum ihrer Konkurrenz«, wie ein Dritter das nannte, in herzlichster Freundschaft. Und das Geschick wollte es, daß die letzten Aufzeichnungen, die Skraup bei seinem unerwarteten Tode hinterlassen hat, Bemerkungen zu dem wissenschaftlichen Teile dieses Nachrufes waren, den der Verfasser ihm zur Einsicht zugesandt hatte²⁾.

Das weitere über die wissenschaftliche Bedeutung von Koenigs findet der geneigte Leser in dem Hauptteile dieser Blätter. Wie den Verfassern, wird auch ihm das Bild von Wilhelm Koenigs aus dem Rahmen seiner wissenschaftlichen Arbeiten als das eines hervorragenden und originellen Forschers hervortreten, eines Mannes, der unter den Chemikern für alle Zeiten einen Ehrenplatz einnehmen wird.

Als Dozent behandelte Koenigs in seinen Vorlesungen eine Reihe Themata, von denen er solche über die Chemie des Pyridins und die Alkaloide naturgemäß besonders bevorzugte. Weiter finden wir oftmals Vorlesungen über die Kohlehydrate, hier und da solche über Derivate des Naphthalins und Anthracens, über Teerfarbstoffe, Cyanverbindungen und Harnstoffderivate, über die Konstitution der organischen Arzneimittel. Koenigs las stets nur einstündig während der Woche. Seit dem Sommersemester 1905 hat er keine Vorlesungen mehr gehalten. Vor dem öffentlichen Sprechen besaß er eine gewisse Scheu, die er oft nur schwer überwand. Doch zeichneten sich seine Vorträge durch große Sachlichkeit und kritische Schärfe aus und boten namentlich den älteren Schülern viel Anregung und Belehrung. Der Schwerpunkt seiner Tätigkeit aber blieb die praktische Arbeit im Laboratorium, in dem er von früh bis spät, solange es seine Gesundheit erlaubte, mit seinem treuen Gehilfen Bernhart in einem unscheinbaren und wenig komfortablen Privatraume des Institutes seine

¹⁾ Briefe an Th. Curtius und an A. v. Baeyer.

²⁾ Vergl. die Anmerkung auf S. 3804 im wissenschaftlichen Teile dieses Nachrufes.

Untersuchungen betrieb. Daneben half er den ihm zugewiesenen älteren Schülern — seit dem Sommersemester 1893 hat er auch regelmäßig angezeigt: »Praktische Arbeiten im Chemischen Laboratorium im Verein mit Hrn. Geheimrat von Baeyer« — unermüdlich bei ihren Arbeiten. Aber auch anderen, die ihn um Rat fragten, gab er gern aus dem Schatze seiner umfangreichen Erfahrungen. Alle durften sich stets schneller, sachgemäßer Hilfe erfreuen. Im Anfange seiner Tätigkeit im Baeyerschen Laboratorium hat Koenigs als Nachfolger von O. Fischer 1880 auch in der Stellung eines Unterrichts-Assistenten die jüngeren Praktikanten im sogenannten 2. Organischen Saal bei den präparativen organischen Arbeiten unterrichtet; dazumal ein mühselig Geschäft, da es noch keine gedruckten Leitfäden, aber glücklicherweise auch noch keine Kochbücher für diese Arbeiten gab. Dafür aber wurde auch durch die persönliche Anweisung des erfahrenen Lehrers eine beträchtlichere Selbständigkeit im praktischen Arbeiten erzielt, die Beobachtungsgabe geschärft und zu einem verständnisvollen Lesen in der Literatur angeleitet.

Im Sommer 1892 wurde Koenigs zum außerordentlichen Professor ernannt, obwohl keine besondere Stelle für ihn geschaffen werden konnte und dieser Titel und Rang sonst ausnahmslos an etatsmäßige Professuren geknüpft war. 1896 wählte ihn die Königliche Bayerische Akademie der Wissenschaften zum außerordentlichen, in späteren Jahren zu ihrem ordentlichen Mitgliede. Im April 1897 wurde er zum Nachfolger Ludwig Claisens als ordentlicher Professor der organischen Chemie an die Technische Hochschule in Aachen berufen. Koenigs lehnte diesen ehrenvollen Ruf, der ihm die Anerkennung seiner Tätigkeit als Forscher und Lehrer so glänzend bewies, ab, um seiner geliebten Laboratoriumsarbeit unter den gewohnten Verhältnissen nicht entsagen zu müssen. Der Gedanke an die verantwortungsvolle, selbständige Leitung eines Institutes mochte etwas Bedrückendes für seine Natur gehabt haben. Die Freunde und Schüler von nah und fern begrüßten diese so verdiente Ehrung mit Jubel und legten in solennen Festlichkeiten, ebenso 1900 bei Gelegenheit seines 25-jährigen Doktorjubiläums, Koenigs ihre Liebe und Verehrung zu Füßen. Besonders beglückend war für ihn, daß ihn mit dem Leiter des Institutes A. v. Baeyer im Laufe der Jahre eine immer herzlichere Freundschaft verband. Nicht nur in wissenschaftlichen, sondern auch in anderen Fragen pflegte der letztere gern den erfahrenen, in allen Dingen so klug und vornehm denkenden Fachgenossen und Menschen zu Rate zu ziehen.

Koenigs hat sich, namentlich in seiner Münchener Zeit, bis gegen das Ende seiner 40er Jahre stets guter Gesundheit zu erfreuen ge-

habt. Obwohl er nie Soldat, großer Turner oder Sportsmann überhaupt gewesen — zur Unterstützung des Rudersports soll er sich nur einmal dadurch haben gewinnen lassen, daß ein Boot auf den Namen »Durst« von ihm getauft werden durfte! —, war er doch ein ausdauernder Fuß- und Berggänger. Er besaß aber bei Wanderungen ein gewisses Mißtrauen gegen diejenigen seiner Freunde, welche er sich als sogenannte »echte« Bergsteiger dachte, und blieb auch dann lieber daheim oder wandelte auf bescheideneren Pfaden, wenn seine Kräfte sehr wohl zu der projektierten Tour ausgereicht hätten. Ich erinnere mich, wie er sich von einer Winterreise auf den Wendelstein, die er mitzumachen gedachte, dadurch loskaufte, daß er mit zwei Flaschen vorzüglichen Rotweins am Bahnhof erschien, dieselben Pechmann und mir in das Coupé reichte und mit herzlichen Segenswünschen wieder verschwand. Als ich einst von einer schwierigen Erstlingsersteigung nach Sils im Engadin spät nachts zurückkehrte, war er aufgeblieben, »um den Sieg noch bei einer Flasche mitzufeiern«. Auch anstrengendere Wanderungen auf nicht zu beschwerlichen Bergpfaden liebte er, wenn am Ende ein behagliches Ziel winkte. »Forellentürchen« nannte er solche Exkursionen, wo dann am Abend zur Belohnung der Mühen die leckeren Fische zum Mahle geboten wurden. In der Weihnachtszeit reiste er stets ins Elternhaus und später in die Häuser der Geschwister an den Rhein und nach Berlin. Je mehr die jüngere Generation heranwuchs, schreibt seine Schwester, und die ältere sich lichtete, wuchs sein reger, sorgender, teilnehmender Familiensinn; stets wurde er bei Geschwistern, Neffen und Nichten mit Jubel begrüßt. Jeder glaubte zu ihm ein besonderes Verhältnis zu haben, denn er lebte sich intensiv in die Interessen eines jeden ein, stets zu tüchtiger Arbeit anspornend, die erst dem frohen Lebensgenusse die richtige Weihe gibt.

Wenn Koenigs in seinem Nachrufe auf von Pechmann sagt: »Pechmann auf Reisen« müßte ein besonderes Kapitel der Biographie bilden, so gilt das genau so von ihm selbst. Waren doch auch beide fast immer gemeinsam an diesen Reisen beteiligt. Beide besaßen dieselbe Empfänglichkeit für alles Schöne in Natur und Kunst, für fremde Völker und Sitten. Die Herbstferien waren meist längeren Aufhalten an einzelnen Orten der Tiroler oder Schweizer Alpen gewidmet. Dabei liebte er, je älter er wurde, um so mehr den Wechsel, und erst als ihn sein Gesundheitszustand dazu zwang, war er dazu zu bewegen, mehrmals denselben Ort aufzusuchen. Die Zeit der Osterferien und des späten Herbstes wurde sehr oft in Bozen, am Gardasee oder an der Riviera zugebracht, besonders seitdem von Pechmann Orte wie Salo, Rapallo, auch Cannes eigentlich erst

für seine Freunde entdeckt hatte. Allmählich wurden in den Osterferien die Ziele immer weiter gesteckt: Venedig, Florenz, Rom, Capri, Neapel, Salerno, Paestum, Amalfi, Sizilien, Korsika, Dalmatien; dann der Orient mit Konstantinopel, Athen und Korfu; Ägypten bis zum ersten Katarakt, Algier mit Biskra, Constantine und Tunis. Die Freunde von Pechmann und Emil Besthorn haben fast alle diese Reisen in weitere Fernen gemeinsam mit Koenigs ausgeführt. Die gemeinschaftliche Reise im Frühjahr 1892 nach Sizilien bildet auch für mich eine besonders schöne Erinnerung. Ein treuer Begleiter auf den Reisen in Südtirol war, neben anderen weniger regelmäßigen, der Anatom Hermann aus Erlangen.

Koenigs — wie so mancher bedeutende Chemiker hat er nie eine Familie gegründet — hauste in München stets in der Nähe des geliebten Instituts, das letzte Jahrzehnt in der Arcisstraße, in einer sehr behaglichen Etage. Keine größere Freude gab es für ihn, als die Fremdenstube lieben Familienangehörigen oder Freunden bereitzuhalten und die Gäste im vollen Behagen bei sich aufzunehmen. Kleine Tafeleien mit Freunden schätzte er über alles. Er war der trefflichste Gastgeber, den man sich denken kann, und die edelsten Tropfen wurden dabei gespendet. Nur wenn die alte Marie die Flaschen schüttelte, um zu sehen, ob noch etwas darin sei, konnte sich seine Stirn für kurze Zeit umwölken. Auch seine Verehrung für die edle Musik kam dann zur Geltung. Er hatte dieselbe Freude, wenn die Freunde Eduard Buchner oder der so früh verstorbene Gerhard Krüss, der alle Instrumente spielen konnte, dann altbayerische Sätzlein zur Zither oder Gitarre anstimmten, oder wenn Curtius die geliebten Löweschens Balladen oder Schubertsche und Schumannsche Lieder vortrug. Das Klavier war immer frisch gestimmt, wenn musikalische Freunde in den Ferien erwartet wurden.

Bis zur Jahrhundertwende hatte sich der Kreis der alten bewährten Freunde mehr und mehr gelichtet. Nur Besthorn, Bankdirektor Pütz, dann der leider auch zu früh heimgegangene Professor der byzantinischen Literatur Krumbacher blieben noch um Koenigs zur Zeit der Arbeit oder der Muße. Der Tod des längst nach Tübingen übergesiedelten, allen Freunden so teuren von Pechmann warf einen dauernden Schatten auf den einst so fröhlichen Kreis. Koenigs fing an zu kränkeln. Die drei älteren Brüder waren ihm im Tode bereits vorangegangen, alle auf der Höhe des tätigen Lebens und bewährten Wirkens im reifsten Mannesalter stehend. Schwere Veränderungen der Herzstätigkeit, auf die der Besuch von Tölz und längere Aufenthalte in Martinsbrunn bei Meran nur vorübergehend mehr hemmend wirken konnten, sollten dem Leben des trefflichen Mannes all

zu schnell ein Ziel setzen. Die von den Ärzten verlangte gänzlich veränderte Lebensweise wirkte gemüthlich fast schwerer auf ihn ein als das Gefühl des Schwindens der körperlichen Kräfte. Das Aufgeben erprobter Lebensgewohnheiten, besonders die Abkehr von der Arbeit im Laboratorium konnten den Verfall nicht hindern. Da trat am 15. Dezember 1906 auf einem Spaziergang in den Isarauen der Tod zu ihm. Nicht der Schreckliche, sondern der Tröster, der Freund nahm den Niedersinkenden in seine Arme: das treueste und gütigste Herz hörte auf zu schlagen¹⁾. Da, wo seine Eltern und Brüder liegen, auf dem Friedhofe zu Melaten in Cöln, ruht auch er.

»Edel sei der Mensch, hilfreich und gut«; im höchsten Sinne trifft dies Dichterwort unsern heimgegangenen Freund. Und wenn wir hier von ihm allein sprechen wollen, so dürfen wir nicht unterlassen zu sagen, daß es auch das Kennwort des Lebens aller seiner Geschwister war und noch ist, daß dies Wort im Herzen vieler, vieler Menschenkinder aus allen Schichten des Daseins widerhallt, wenn der Name »Koenigs« ausgesprochen wird. Wie sein Bruder Felix der Kunst eines Segantini die Wege öffnete und ebnete, machte unser Koenigs hochherzige, sehr bedeutende Stiftungen an die bayerische Akademie der Wissenschaften und an das chemische Institut, Stiftungen, welche in seinem Sinne nach seinem Tode von den Verwandten noch vermehrt wurden, für die Förderung wissenschaftlicher Arbeiten nicht nur auf dem Gebiete der Chemie, sondern auch der Zoologie und der Botanik. Mehr aber noch tat er unausgesetzt im Kleinen. »Sein Auge umfaßte«, wie der durch den Tod des treuen Arbeitsgefährten tief erschütterte väterliche Freund Adolf von Baeyer in die Chronik der Universität München schrieb²⁾, »die menschliche Existenz eines jeden, und wo er auf dem Antlitz eines Nahestehenden einen Zug von Kummernis sah, suchte er zu trösten und zu helfen. Man sagt von einem edlen Menschen, daß er bestrebt sei, die Tränen der Bekümmerten zu trocknen. Koenigs aber tat mehr: er suchte, wo er konnte, zu verhindern, daß sie überhaupt flossen. So wird das Gefühl der Trauer um den treuen Freund in uns überwunden durch das der Freude: mit eigenen Augen einen Mann gesehen zu haben, der eine wirkliche und dauernde Befriedigung in dem Glücke anderer gefunden hatte «

¹⁾ Koenigs erreichte noch ein Haus in der Nähe des Isartal-Bahnhofes, wo er alsbald starb. In seine Wohnung ist er nicht mehr gebracht worden.

²⁾ Aus der Chronik der Universität München, 1906.

Ich kann diese Mitteilungen über die Persönlichkeit von Wilhelm Koenigs nicht abschließen, ohne einer Seite seines Wesens besonders zu gedenken: des sonnigen, wahrhaft beglückenden Humors, der ihm zu eigen war. Diese ihm in reichem Maße verliehene Gabe beeinflusste sein Leben so wesentlich, daß sie auch in den bis hierher gemachten Aufzeichnungen manchmal unwillkürlich durchschimmern mußte.

Koenigs gehört zu den Menschen, die, wie man sagt, schon mit einem leisen Lächeln im voraus nach der neuen Nummer der »Fliegenden« greifen; er pflegte selbst zu sagen, daß er am Donnerstag, an welchem Tage das Heft auf dem Frühstückstische lag, immer etwas später ins Laboratorium komme. So warf er denn in der Tat auf die von intensiver wissenschaftlicher Arbeit, von heiterer Geselligkeit und edelsten Naturfreuden in der so leicht erreichbaren Bergwelt, bewegten Wellen des ihn umgebenden, für solche Dinge empfänglichen Menschenkreises unzählige kleine Lichter aus dem unerschöpflichen Schatze seines köstlichen Humors. Vielleicht sind sie in der Erinnerung des einen oder andren damaligen Gefährten aus jenem schönen, harmonischen Kreise beim Lesen dieser Zeilen von neuem wieder aufgeleuchtet.

Es kann hier nicht der Ort sein, noch einmal viel davon zu sagen. Nur ein paar kleine Züge mögen sich wiederfinden, welche dem besonderen »chemischen Humor« von Koenigs ihren Ursprung verdanken und verdienen der Vergessenheit entrissen zu werden:

Wenn Koenigs in seiner Vorlesung über die Alkaloide das Vorkommen des giftigen Strychnins im Samen von *Strychnos nux vomica*, im Volksmunde »Krähenaugen« genannt, beschrieb, konnte er nicht gut unterdrücken hinzuzufügen: »Sie sehen, meine Herren, wie selbstverständlich es ist, daß eine Krähe der andren kein Auge aushackt.«

Zur Zeit, als durch die glänzenden Untersuchungen Baeyers die Frage nach der Konstitution des Benzols im Vordergrund des Interesses stand und nach und nach von allen Seiten in Wort und Schrift beleuchtet wurde, kam Koenigs eines Tages aus dem Privatlaboratorium des Meisters, mit dem er ein langes Gespräch gepflogen hatte, in den Arbeitssaal der jüngeren Kollegen zurück und verkündete: »Die Formel des Benzols ist für die nächsten 6 Wochen endgültig festgestellt.«

Koenigs verstand es aber auch, solch humorvolle Dinge in poetischer Form vollendet wiederzugeben.

In den Liederheften zu den geselligen Festen der Naturforscher und Chemiker findet sich das heute noch sehr zeitgemäße Gedicht:

»Synthetischer Notschrei!«, von dem nur wenige wissen, daß es von Wilhelm Koenigs herrührt:

»Synthetisch, synthetisch stellt alles man her,
Den Krapp und den Indigo aus pechschwarzem Teer
Und viel andere Farben, es ist halt ein Graus,
:; Die Seif' und die Sonne hält kaum eine aus. :;

Patente, Patente nimmt heut jedermann
Auf Medikamente und preist laut sie an
Für Schlaf, gegen Schmerzen und Fieber und Gicht;
:; Es schluckt's der Patient — gesund wird er nicht. :;

Synthetisch der Kaffee, synthetisch der Wein,
Die Milch und die Butter, das Bier obendrein.
Natürliche Nahrung, die find't man fast nie,
:; Der Teufel, der hol' die synthetische Chemie! :;

Dieses Lied, nach der »sentimentalen Koschat-Weis«: »Verlassen, verlassen, verlassen bin i« mit Inbrunst gesungen übt eine zwerchfellerschütternde Wirkung aus.

Höchst originelle poetische Geleitworte gab Koenigs in den 80er Jahren den Vorträgen, die unter dem Vorsitz Adolf Baeyers damals in der aus den chemischen Kreisen der Universität und der Technischen Hochschule bestehenden Münchener Chemischen Gesellschaft stattfanden. Da hieß es von den Zuhörern: »Nach Laboratorien streng geschieden, sitzt alles da im tiefsten Frieden«; vom hohen Präsidenten: »Sein offizielles Amtsgesicht bedarf der Ruhelocke nicht«; vom Vortragenden endlich, ganz als ob Wilhelm Busch es gesagt hätte: »Aus der Abdampfschal' das Chlor riecht er der Gesellschaft vor.«

Der vortreffliche frühverstorbene Analytiker Clemens Zimmermann in München, ein großer, dünner Mann mit langen Beinen, hatte 1882 den Beweis geführt, daß das bis dahin angenommene Atomgewicht des Urans verdoppelt werden müsse. Koenigs begrüßte diese wichtige Beobachtung mit dem unnachahmlichen Vers:

»Lieber Clemens, doppelt weiter
Setz' Dich auf die Wag' als Reiter,
Willst dem »Urahn« Du, dem alten,
Jetzt noch 's Gleichgewicht erhalten.«

Mit diesem kleinen »Satyrspiel« wollen wir von dem ernstesten und bedeutsamen »Schauspiel« Abschied nehmen, in welchem sich das Leben und die Persönlichkeit von Wilhelm Koenigs darstellt.

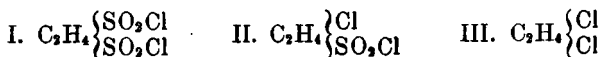
Th. Curtius.

B. Wissenschaftlicher Teil.

Von *Julius Bredt*.

Die erste Publikation von Wilhelm Koenigs ist aus dem Bonner Universitätslaboratorium hervorgegangen und behandelt die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Äthylensulfosäure. Auf Grund dieser, unter Kekulé's Leitung ausgeführten Untersuchung promovierte Koenigs am 18. März 1875.

Von Barbaglia und Kekulé war die Beobachtung gemacht worden, daß Sulfochloride der aromatischen Reihe beim Erhitzen, unter Abspaltung von SO_2 und Entstehung gechlorter Kohlenwasserstoffe, zersetzt werden. Koenigs¹⁾ überträgt diese Reaktion auf eine aliphatische Verbindung, das Äthylendisulfochlorid (Äthandisulfonsäurechlorid) (I) und erhält daraus Chlor-isaethionsäurechlorid (Chlor-äthansulfonsäurechlorid) (II) und Äthylenchlorid (III).



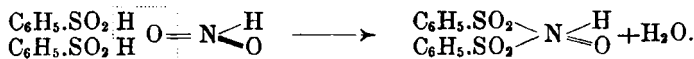
Nach dem Tode Kekulé's im Jahre 1896 hat Koenigs in dankbarer Erinnerung an seinen Lehrer, dem er 3 Jahre lang zu Füßen saß, das Leben und die wissenschaftlichen Großtaten des Meisters in einem kurzen, warm empfundenen Nachruf²⁾ geschildert.

Von Bonn siedelte Koenigs nach München über.

Gemeinschaftlich mit A. von Baeyer³⁾ führte er die Reduktion des Nitro-phthalsäureesters zu Amino-phthalsäureester aus, welche besser gelang als die Reduktion der freien Nitrosäure.

Die erste selbständige Mitteilung von Koenigs aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München behandelt die Einwirkung von schwefliger Säure und von Sulfinsäuren auf Diazverbindungen. Die Untersuchung führte ihn zum benzolsulfinsäuren Diazobenzol: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ⁴⁾ und zu der um zwei Wasserstoffe reicheren Phenylhydrazinverbindung von E. Fischer⁵⁾.

Im Anschluß daran ließ Koenigs auf Benzolsulfinsäure berechnete Mengen von salpetriger Säure reagieren und erhielt die Dibenzsulfhydroxamsäure nach der Gleichung:



¹⁾ B. 7, 1164 [1874].

²⁾ München. mediz. Wochenschrift 1896, Nr. 39, 40 und 41.

³⁾ B. 10, 124 [1877].

⁴⁾ B. 10, 1531 [1877]; 11, 615 und 1588 [1878].

⁵⁾ B. 8, 1007 [1875].

Durch fortgesetzte Behandlung mit salpetriger Säure entstand eine Verbindung $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2NO$, welche schon Otto, Ostrop und v. Gruber mittels rauchender Salpetersäure aus Benzolsulfinsäure gewonnen hatten.

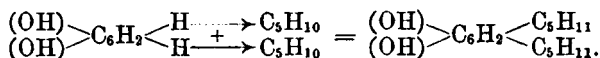
I. Synthesen aliphatischer, aromatischer und heterocyclischer Verbindungen.

Nachdem Koenigs in den vorerwähnten Erstlingsarbeiten einfachere Aufgaben mit Glück gelöst hatte, wandte er sich bald darauf in seiner Münchener Habilitationsschrift 1880 schwierigeren Problemen der organischen Chemie zu, welche ihn auf die steilsten Höhen seiner Wissenschaft führten. Zwar hat er das erhoffte Endziel, die Chinin-Synthese, nicht erreicht, doch wurde durch seine Vorarbeiten dazu die Bahn soweit geebnet, daß die Lösung dieser Aufgabe nur noch eine Frage der Zeit genannt werden kann. Eine große Zahl von Synthesen ist von Koenigs ausgeführt worden, die unmittelbar oder mittelbar diesen Zweck verfolgten.

Da er glaubte, vom γ -Vinyl-chinolin: $C_9H_6N-CH=CH_2$ ausgehend, durch Kondensation mit Dioxybenzol zu einem Abbauprodukt des Cinchens, dem Apocinchen, gelangen zu können, prüfte er zunächst leichter zugängliche Vinylverbindungen, wie Isoamylen und Styrol¹⁾, auf ihre Fähigkeit, mit Phenolen zusammenzutreten. Es zeigte sich, daß diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe ebenso, wie Dihydronaphthalin unter dem kondensierenden Einfluß von Eisessig-Schwefelsäure befähigt sind, sich an Phenole anzulagern.

So wurde aus Isoamylen und Phenol dasselbe *p*-Isoamyl-phenol erhalten, welches Liebermann durch Erhitzen von Phenol mit Amylalkohol und Chlorzink gewonnen hatte.

Der Prozeß verläuft nach dem Schema: $(OH) \cdot C_6H_4 \cdot H + C_5H_{10} = (OH) \cdot C_6H_4 - C_5H_{11}$. Die 3 Dioxybenzole vereinigen sich in entsprechender Weise mit 2 Mol. des ungesättigten Kohlenwasserstoffs zu Diamyl-hydrochinon, Diamyl-resorcin und Diamyl-brenzcatechin:



Das dreiatomige Pyrogallol vermag nur zwei, nicht aber, wie erwartet wurde, 3 Mol. Isoamylen aufzunehmen, unter Entstehung von Diamyl-pyrogallol.

In gleicher Weise wurde Styrol an Phenol und an die drei Kresole angelagert.

¹⁾ Koenigs, B. 23, 3144 [1890]; 24, 179 [1891]. Koenigs und Carl, B. 24, 3889 [1891]. Koenigs und Mai, B. 25, 2649 [1892].

Kalilauge entsteht γ -Phenyl- γ -keto- α -oxy-buttersäure, $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$, welche durch Wasserentziehung in β -Benzoyl-acrylsäure, $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$, übergeht. Diese Verbindung ist identisch mit der Benzoyl-acrylsäure, welche von Pechmann aus Maleinsäure-anhydrid und Benzol durch Einwirkung von Aluminiumchlorid erhalten hat.

Daß die Verseifung des Chloral-acetophenons ebenso wie die des Chloral-acetons unter andren als den von Koenigs eingehaltenen Verhältnissen, einen wesentlich komplizierteren Verlauf nehmen kann, hat J. Wislicenus¹⁾ gezeigt.

Auch das Butyrchloral hat Koenigs mit Acetophenon und Paraldehyd durch Kondensation vereinigt.

Aldehyd-Kondensationen mit Pyridin- und Chinolinbasen.

E. Jacobsen und Reimer stellten zuerst die große Reaktionsfähigkeit der α -Methyl-derivate des Pyridins und Chinolins gegen Benzaldehyd fest; Doebner und von Miller zeigten dann, daß eine gleiche Reaktionsfähigkeit mit Aldehyden auch für die isomeren γ -Derivate, z. B. Lepidin, besteht.

Das symmetrische Trimethyl-pyridin, $\text{CH}_3 \begin{array}{c} \bullet \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$, verhält sich

nach der Beobachtung von Koenigs und A. von Bentheim²⁾ analog, indem alle drei Methylgruppen sich schrittweise mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt vereinigen. Das Endprodukt ist symmetrisches Tribenzyliden-kollidin, welches durch Salpetersäure zu der symmetrischen Pyridin-tricarbonensäure von Voigt³⁾ oxydiert wird. Auch im α, γ -Dimethyl-chinolin von Koenigs und Mengel⁴⁾ zeigen beide Methyl- eine gleiche Reaktionsfähigkeit gegen Benzaldehyd.

Ein dem Benzaldehyd analoges Verhalten kommt dem Chloral zu. Einhorn und Lehnkering⁵⁾, sowie Einhorn und Schermann⁶⁾ hatten durch Kondensation des Chinaldins (α -Methyl-chinolins) mit Chloral das Chloral-chinaldin, $\text{CCl}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ und daraus durch Kochen mit alkoholischem Kali die Chinolyl- α -acrylsäure, $\text{COOH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$, erhalten. Koenigs und Müller⁷⁾ zeigten dann, daß Lepidin (γ -Methyl-chinolin) mit Chloral ganz analoge Kondensationsprodukte bildet; α, γ -Dimethyl-chinolin⁸⁾ vereinigt sich nach Koenigs und Mengel am α -Methylrest mit Chloral zu einer

¹⁾ B. 26, 908 [1893]. ²⁾ B. 38, 3907 [1905]. ³⁾ A. 228, 29 [1885].

⁴⁾ B. 37, 1322 [1904]. ⁵⁾ A. 246, 164 [1888]. ⁶⁾ A. 287, 26 [1895].

⁷⁾ B. 37, 1337 [1904]. ⁸⁾ B. 37, 1330 [1904].

Verbindung, die durch Wasser-Abspaltung in Lepidin- α -acrylsäure, $\text{COOH}\cdot\text{CH}:\text{CH}-\alpha\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}-\gamma\text{-(CH}_3\text{)}$, übergeht; auch das α, γ, α' -Trimethylpyridin von Hantzsch haben Koenigs und Mengel¹⁾ mit Chloral zu einem Monochloral-kollidin kondensiert.

Die in gleicher Richtung von Ladenburg und seinen Schülern bewirkten Formaldehyd-Kondensationen²⁾ hat Koenigs weiter verfolgt; durch eine Reihe exakter Untersuchungen stellte er die Gesetzmäßigkeiten fest, durch welche die Reaktion beherrscht und begrenzt wird. Die hauptsächlichlichen Resultate sind folgende:

I.

Koenigs ermittelte zunächst, daß eine in β -Stellung des Pyridinringes befindliche Methylgruppe nicht die Reaktionsfähigkeit gegenüber Aldehyden zeigt, welche für die α - und γ -Homologen des Pyridins und Chinolins charakteristisch ist. Es wurde vergeblich versucht, das β -Methylpyridin und das β -Methylchinolin mit Formaldehyd, Benzaldehyd oder Chloral zu kondensieren. In keinem Fall ließ sich die Bildung eines Kondensationsproduktes nachweisen.

II.

In α - und γ -Stellung befindliche Methylgruppen reagieren dagegen leicht mit Formaldehyd, und zwar meist so, daß alle drei Methylwasserstoffe nach einander durch Methylol ersetzt werden können. Aus γ -Methylpyridin (γ -Picolin) und Formaldehyd entsteht nach Koenigs und Happe³⁾ bei 100° leicht Trimethylol- γ -picolin, $\text{N} \langle \text{C}_5\text{H}_4 \rangle \text{C}(\text{CH}_2\cdot\text{OH})_3$. Bei der Oxydation bildet sich Pyridin- γ -carbonsäure (Isonicotinsäure).

In α -Picolin konnten diese Autoren⁴⁾ auffallenderweise ein zweites Methylol nur schwer, ein drittes überhaupt nicht einführen, so daß hier eine Ausnahme von der Regel vorzuliegen schien⁵⁾.

Noch indifferentere ist das α, α' -Dimethylpyridin (Lutidin), welches sich nur mit einem Molekül Formaldehyd kondensieren läßt⁶⁾.

Vom Chinaldin hat dagegen Koenigs⁷⁾ wieder alle drei Stufenfolgen der Kondensationsprodukte mit Formaldehyd erhalten:

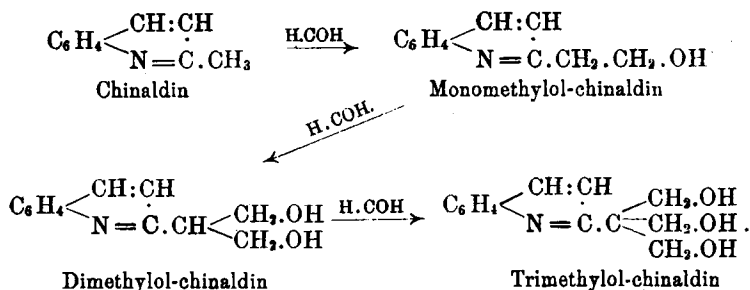
¹⁾ B. 37, 1330 [1904]. ²⁾ B. 33, 1078 [1900]. ³⁾ B. 36, 2904 [1903].

⁴⁾ B. 35, 1343 [1902] (vergl. Ladenburg, A. 301, 124 [1898]).

⁵⁾ Unter geänderten Reaktionsbedingungen wurde die Regel exakt bestätigt gefunden von A. Lippe und J. Richard, B. 37, 737 [1904]; A. Lippe und E. Zirngibl, B. 39, 1045 [1906].

⁶⁾ Koenigs und Happe, B. 36, 2904 [1903].

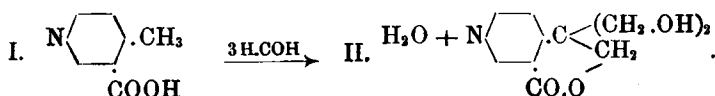
⁷⁾ B. 32, 223 [1899].



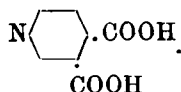
III.

Steht neben einem *ortho*- oder *para*-ständigen Methyl die Carboxylgruppe, so erleichtert diese die Substitution der Methylwasserstoffe durch Methylole unter gleichzeitiger Lactonbildung.

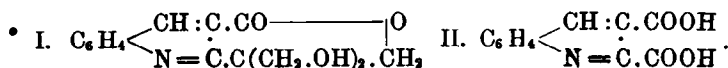
a) Aus Homonicotinsäure (γ -Methyl-nicotinsäure) (I) und Formaldehyd entsteht nach Koenigs¹⁾ das Lacton der Trimethylol-nicotinsäure (II),



Durch Salpetersäure wird das Lacton oxydiert zu Cinchomeronsäure,



b) Aus Chinaldinsäure wurde in entsprechender Weise²⁾ das Lacton der Trimethylol-chinaldin- β -carbonsäure (I) und daraus durch Oxydation mit HNO_3 die Acridinsäure (II) von Graebe und Caro erhalten.



IV.

Dagegen gilt bei Homologen des Pyridins und des Chinolins die Regel, daß nicht mehr als zwei Wasserstoffe einer α - oder γ -ständigen Methylgruppe durch Methylol vertretbar sind, sobald eine der benachbarten β -Stellungen durch eine Alkylgruppe besetzt oder an der Bildung eines Benzolkerns beteiligt ist:

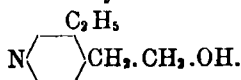
¹⁾ B. 34, 4336 [1901].

²⁾ Koenigs und Stockhausen, B. 34, 4330 [1901].

a) γ -Methyl- β -äthyl-pyridin (β -Kollidin)¹⁾ aus Merochinen (vergl. das Kapitel Konstitution der Chinabasen) wurde mit einem Überschuß von 40-proz. Formaldehydlösung 48 Stdn. im Wasserbad erhitzt und

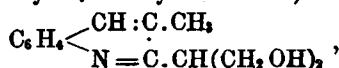
so Dimethylol- β -kollidin: $\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{CH}(\text{CH}_2.\text{OH})_2$ erhalten. Ein drittes Methylol einzuführen, gelang nicht.

Arbeitet man mit berechneten Mengen Formaldehydlösung, so entsteht die zugehörige Monomethylol-Verbindung:



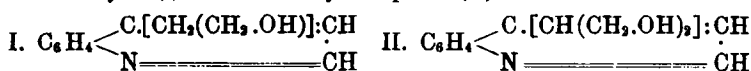
Daraus wurde durch Reduktion mit Natrium und Alkohol die Hexahydrobase dargestellt, welche sich zum Cincholoipon wie Alkohol zur Säure verhält (vergl. das Kapitel: Konstitution der Chinaalkaloide).

b) In das Dimethylol- β -methyl-chinaldin²⁾:



konnte gleichfalls eine dritte Methylolgruppe nicht eingeführt werden.

c) Ebenso entsteht aus Lepidin³⁾ (γ -Methyl-chinolin) außer dem Monomethylol-(I) und Dimethylol-lepidin (II):

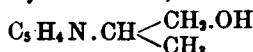


keine Trimethylol-Verbindung.

V.

In längeren Seitenketten treten die Methylole an denjenigen Kohlenstoff, welcher unmittelbar mit dem Pyridin- oder Chinolinkern verbunden ist.

a) Aus α -Äthyl-pyridin: $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{CH}_2.\text{CH}_3$ erhielt Ladenburg³⁾ das α -Lutidylalkin, dem er die Formel: $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$ zuschrieb. Koenigs und Happe⁴⁾ führten dagegen den Beweis, daß dem α -Lutidylalkin (Methylol- α -lutidin) die Konstitution:



zukommt, indem sie zeigten, daß daraus bei der Reduktion mit Zinkstaub und Jodwasserstoff α -Isopropyl-pyridin: $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ entsteht.

¹⁾ W. Koenigs, B. 35, 1349 [1902].

²⁾ W. Koenigs, B. 31, 2364 [1898].

⁴⁾ B. 35, 1343 [1902].

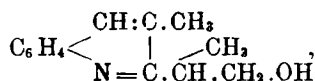
³⁾ B. 24, 1671 [1891].

b) Aus α -Äthyl-chinolin¹⁾ wurde Dimethylol- α -äthylchinolin, $C_9H_8N-(\alpha)-C(CH_2.OH)_2.CH_2$, aus Benzyl-chinaldin²⁾ Dimethylol-benzyl-chinaldin, $C_9H_8N-(\alpha)-C(CH_2.OH)_2.CH_2.C_6H_5$, neben der Monomethylol-Verbindung erhalten.

VI.

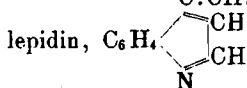
Allgemein gilt auch bei Seitenketten mit mehr als einem Kohlenstoff in α - und γ -Homologen des Pyridins und Chinolins die Regel, daß ein benachbarter Ring oder ein benachbartes Radikal die Maximalzahl der einföhrbaren Methylole um eins heruntersetzen.

a) In das Methylol- α -äthyl- β -methylchinolin:



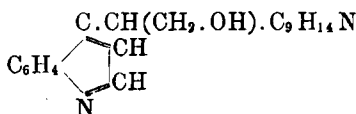
konnte ein zweites Methylol nicht eingeföhrt werden, wie solches bei dem vorstehenden α -Äthyl-chinolin möglich war.

b) Aus Benzyl-lepidin²⁾ konnte nur das Monomethylol-benzyl- $C.CH.(CH_2.OH).CH_2.C_6H_5$



erhalten werden.

Ebenso verhält sich Desoxycinchonin²⁾ (vergl. das Kapitel: Konstitution der Chinaalkaloide), indem damit nur 1 Mol. Formaldehyd in Reaktion zu bringen ist, unter Bildung von Methylol-desoxycinchonin:



Desoxyconchinin, welches sich von Desoxycinchonin durch den Mehrgehalt eines (OCH_3) an Stelle eines Wasserstoffs im Chinolinrest unterscheidet, bildet bei der Formaldehyd-Kondensation die entsprechende Monomethylol-Verbindung.

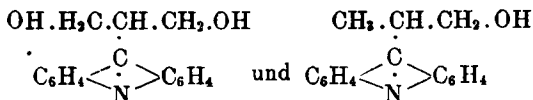
VII.

Ist außerdem noch ein zweiter Kohlenstoff in benachbarter β -Stellung an der Bildung eines Benzolkernes beteiligt, so scheint dies keinen weiteren Einfluß auf die Zahl der eintretenden Methylole auszuüben.

¹⁾ Koenigs und Bischkopf, B. 34, 4327 [1901].

²⁾ Koenigs, B. 32, 3605 [1899].

a) Dementsprechend kondensiert sich Methyl-acridin zweimal und Äthyl-acridin einmal mit Formaldehyd zu:



Dimethylol-*ms*-methylacridin. Methylol-*ms*-äthylacridin.

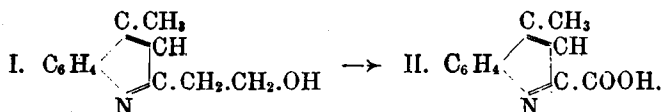
VIII.

Ebenso wie ein Kohlenwasserstoffrest verhält sich das elektro-negative Chlor in der β -Stellung, indem es den Eintritt eines dritten Moleküls Formaldehyd in die Seitenkette verhindert.

β -Chlor-chinaldin, nach dem Verfahren von Magnanini¹⁾ dargestellt, gab bei der Kondensation mit Formaldehyd nur das Dimethylol- β -chlorchinaldin: $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH:C.Cl} \\ \text{N=C.CH(CH}_2\text{.OH)}_2 \end{array} \right\rangle$, aber kein Trimethylol-Derivat.

IX.

Die Frage, wo die Kondensation mit Formaldehyd am leichtesten erfolgt, wenn Konkurrenz zwischen einem α - und einem γ -Methyl stattfindet, wird von Koenigs und Mengel²⁾ am Beispiel des α, γ -Dimethyl-chinolins dahin beantwortet, daß bei Anwendung von äquimolekularen Mengen die α -Stellung die bevorzugte ist; denn das entstehende Monomethylol-dimethylchinolin (I) wird durch Salpetersäure zur Lepidin- α -carbonsäure (II) oxydiert:



Das Monomethylol- α, γ -dimethylchinolin vereinigt sich leicht mit einem zweiten Molekül Formaldehyd zu einem krystallisierten Dimethylol-Derivat, welches bei der Oxydation mit Salpetersäure dieselbe Lepidin- α -carbonsäure (II) entstehen läßt, wie obige Monomethylol-Verbindung (I). Demnach hat sich also auch das zweite Molekül Formaldehyd an die α -ständige Methylgruppe angelagert.

X.

Koenigs vergleicht den sterisch hindernden Einfluß von Ortho-substituenten auf den Verlauf obiger Reaktionen mit der aus den

¹⁾ B. 20, 2609 [1887].

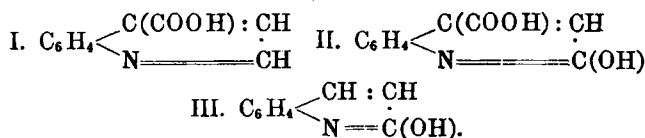
²⁾ B. 37, 1322 [1904].

Versuchen von A. W. Hofmann, sowie von E. Fischer und Windaus sich ergebenden Regel, daß die Bildung quarternärer Ammoniumverbindungen verhindert wird, wenn die beiden *ortho*-Stellungen zur Aminogruppe durch Alkyle oder durch Brom besetzt sind, da in diesen Fällen nicht mehr als zwei Methyle an den Stickstoff treten.

II. Oxydation von Pyridin- und Chinolinverbindungen durch Verschmelzen mit Kalihydrat.

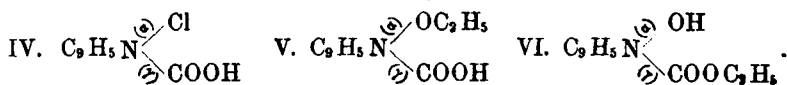
Koenigs¹⁾ hat gezeigt, daß Verbindungen der Pyridin- und Chinolinreihe unter der Einwirkung von schmelzendem Kali häufig in Oxyderivate übergehen und zwar so, daß die Hydroxylierung am α -Kohlenstoff neben dem Stickstoff erfolgt.

Durch Verschmelzen der Cinchoninsäure (I) mit Kalihydrat entsteht Oxy-cinchoninsäure (II) (vergl. das Kapitel: Konstitution der Chinaalkaloide, erste Hälfte). Das oxy-cinchoninsäure Silber gibt bei der trocknen Destillation Carbostyryl (III).



Damit stimmt auch das ganze Verhalten der Oxysäure (II) im Vergleich zu Carbostyryl (III). Mit Phosphorpentachlorid entsteht durch Austausch des alkoholischen Hydroxyls gegen Chlor: Chlor-cinchoninsäure (IV). Das Chlor läßt sich ebenso leicht gegen Hydroxyl oder Äthoxyl austauschen, wie solches Friedländer und Ostermeier²⁾ für das aus Carbostyryl gewonnene Chlor-chinolin beobachtet haben.

Eigentümlicherweise geht Äthoxyl-cinchoninsäure (V) beim Erhitzen in den isomeren Ester der Oxy-cinchoninsäure über:



Ein *Py*-3- β -Phenol-oxychinolin haben Koenigs und Nef aus *Py*-3- β -Phenol-chinolin durch Kalischmelze erhalten.

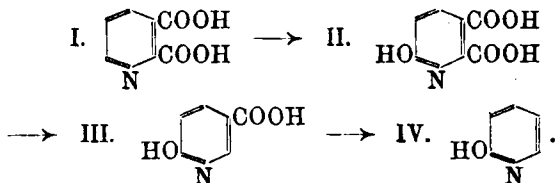
¹⁾ Koenigs, B. 12, 97 [1879]; 14, 1858 [1881]; Koenigs und Körner, B. 16, 2152 [1883]; Koenigs und Geigy, B. 17, 589, 1832 [1884]; Feer und Koenigs, B. 18, 2394 [1885]; 19, 2432 [1886]; Comstock und Koenigs, B. 18, 2385 [1885]; Koenigs und Nef, B. 20, 632 [1887]; Koenigs, B. 24, 3589 [1891].

²⁾ B. 15, 332 [1882].

Das Apocinchen (vergleiche das Kapitel Konstitution der Chinaalkaloide Schluß) geht nach Angabe von Comstock und Koenigs beim Verschmelzen mit Alkalien in Oxy-apocinchen über.

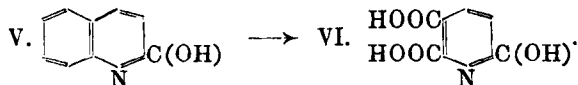
Auch in der Pyridinreihe wurde die Kalischmelze von Koenigs, Geigy und Feer mit gleichem Erfolg verwendet.

Aus Chinolinsäure (I) entsteht so Oxy-chinolinsäure (II). Letztere geht beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in Oxy-nicotinsäure (III) und durch Destillation ihres sauren Silbersalzes in α -Oxy-pyridin (IV) über. Das α -Oxy-pyridin ist das Carbostyryl der Pyridinreihe:



Dieselbe Oxy-nicotinsäure, welche aus Oxy-chinolinsäure durch Erhitzen mit Wasser entsteht, erhielten von Pechmann und Welch¹⁾ synthetisch aus Cumalinsäureäther und Ammoniak.

Durch Oxydation des Carbostyryls (V) zur Oxy-chinolinsäure (VI) erbrachten Koenigs und Feer einen weiteren Beweis für die Konstitution dieser Säure, allerdings gelang die Oxydation nur auf einem Umwege:



Die so gewonnene Verbindung zeigte vollkommene Identität mit der aus Chinolinsäure dargestellten Oxy-chinolinsäure. Auf die von Koenigs²⁾ ermittelte Beziehung des Pyridins zu dem um sechs Wasserstoffe reicheren Piperidin durch Umwandlung der Basen in einander sei hier kurz verwiesen.

III. Konstitutionsermittlung der Chinaalkaloide.

Ogleich die von Koenigs in seiner Habilitationsschrift³⁾ aufgestellte These:

»Unter Alkaloiden versteht man diejenigen in den Pflanzen vorkommenden organischen Basen, welche Pyridinderivate sind« sich in dieser Allgemeinheit nicht hat aufrecht erhalten lassen, so

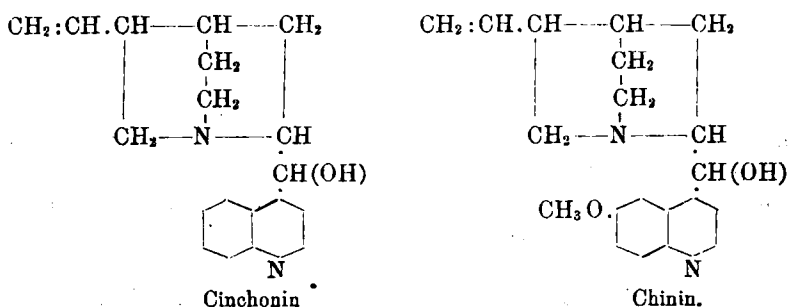
¹⁾ Vergl. den Nachruf von Wilhelm Koenigs, seinem Freunde Hans von Pechmann gewidmet (B. 36, 4447 [1903]).

²⁾ B. 12, 2341 [1879].

³⁾ Studien über Alkaloide, München 1880. Druck von F. Straub.

trifft sie doch für die Mehrzahl derselben zu und speziell für die Chinaalkaloide, welchen er den größten Teil seiner Lebensarbeit gewidmet hat. Damals trat neben der aliphatischen und aromatischen Reihe eine dritte große Klasse organischer Stickstoffverbindungen, welche man der heterocyclischen Reihe zuzählte, in den Vordergrund des allgemeinen Interesses. Wenn das Strukturgebäude der Chinaalkaloide, welches den Chemikern lange Zeit als unerforschliches Labyrinth gegolten hatte, sich heute unserem geistigen Auge in voller Durchsichtigkeit erschlossen hat, so verdanken wir dies zum großen Teil der unermüdlichen und peinlichen Detailarbeit von W. Koenigs auf diesem Gebiet. Jeder, der sich in diese Arbeiten vertieft, wird mit Achtung gebietendem Staunen die Energie und Ausdauer bewundern, mit der er gegen die sich immer von neuem auftürmenden Schwierigkeiten ankämpfte, so daß seine Forschertätigkeit auf diesem Gebiet geradezu einen dramatischen Charakter trägt. Wenn bei seinem allzu frühen Tode das Problem als abgeschlossen gelten konnte, so ist dies dem Zusammenarbeiten vieler mitzuverdanken, und es müssen dabei vor allem die Namen Skraup¹⁾, von Miller und Rhode, sowie Paul Rabe genannt werden.

Folgende Konstitutionsformeln des Cinchonins und Chinins können heute trotz der Komplikation des Gesamtmoleküls für die Stellung jedes einzelnen Atoms als ausreichend bewiesen gelten:



Im Cinchonin ist der Chinolinrest (C₉H₈N), durch die Carbinolbrücke .CH(OH). verbunden mit der »zweiten Hälfte« (C₁₀H₁₆NO), die Koenigs als Chinuclidin-Rest bezeichnete.

¹⁾ Das Manuskript über die »Konstitutionsermittlung der Chinaalkaloide« hat weiland Hofrat Skraup noch kurz vor seinem unerwarteten Tode auf Wunsch des Verfassers einer gütigen Durchsicht unterzogen. Nach Mitteilung seines Kollegen des Hrn. Prof. Dr. Franke in Wien, waren die letzten Zeilen, welche Zd. H. Skraup überhaupt geschrieben hat, Bemerkungen und Zusätze zu diesem Teil des Koenigschen Nekrologes.

Das Chinin unterscheidet sich von dem Cinchonin durch den Mehrgehalt eines Methoxyls (OCH_3) an Stelle von H, beide verhalten sich also zu einander wie Anisol zu Benzol. Diese Erkenntnis verdanken wir Skraup, Butlerow und Wischnegradsky. Skraup erbrachte den Stellungsbeweis für dieses Methoxyl in der Chininsäure und damit auch im Chinin.

A. Beweisführung für den Chinolinrest.

Der erste Versuch zur Aufspaltung des Cinchonins und Chinins wurde durch Verschmelzen mit Kali gemacht; daraus ergab sich die Schlußfolgerung, daß Cinchonin einen Chinolin- resp. Lepidin-(γ -Methyl-chinolin)-Rest enthält und andererseits, daß Chinin sich vom *p*-Methoxy-chinolin resp. *p*-Methoxy-lepidin ableitet.

Das Chinolin wurde von Koenigs aus Allyl-anilin¹⁾ oder aus Acrolein-anilin²⁾ synthetisch gewonnen und dadurch die Chinolinformel von Körner bestätigt. Auch das Lepidin haben Koenigs und Mengel³⁾ künstlich dargestellt. Von den Spaltungsprodukten des Chinins wurde das γ -Methoxy-chinolin von Skraup⁴⁾ synthetisiert und das *p*-Oxy-lepidin von Koenigs und Busch⁵⁾ aus Lepidin durch Einführung der Hydroxylgruppe aufgebaut.

Aus Lepidin entsteht bei der Oxydation Cinchoninsäure, ebenso aus Cinchonin mit Kaliumpermanganat, welche letztere Beobachtung Caventou und Willm bereits im Jahre 1870 gemacht hatten. Dieselbe Säure erhielt Koenigs⁶⁾ ziemlich gleichzeitig mit Skraup⁷⁾ durch Oxydation von Cinchonin mit Chromsäure.

Da Cinchoninsäure durch Destillation mit Kalk reichliche Mengen von Chinolin bildet, so gibt Koenigs ihr die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$ anstatt der früheren Weidelschen $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ und betrachtet sie als Chinolin-carbonsäure, eine Annahme, der Skraup sich anschließt. Skraup erhielt andererseits durch Oxydation des Chinins mit Chromsäure eine im Benzolkern methoxylierte Cinchoninsäure, welche er Chininsäure nannte.

Skraup hatte aus theoretischen Gründen für das Carboxyl der Cinchoninsäure die γ -Stellung angenommen⁸⁾.

Koenigs und Körner⁹⁾ erbrachten auf indirektem Wege den Beweis für die γ -Stellung; dieser wurde ergänzt durch die Chinaldinsäure-Synthese Döbners und v. Millers, sowie durch die Ortsbestimmung der Pyridin-monocarbonsäuren durch Skraup.

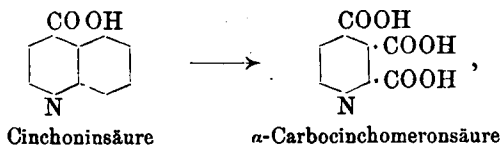
¹⁾ B. 12, 453 [1879]. ²⁾ B. 13, 911 [1880]. ³⁾ B. 37, 1322 [1904].

⁴⁾ M. 4, 699 [1883]. ⁵⁾ B. 23, 2679 [1890].

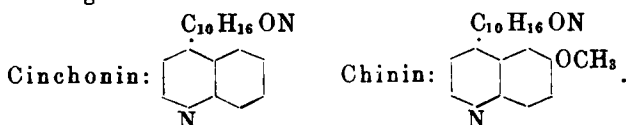
⁶⁾ B. 12, 97, 252 [1879]. ⁷⁾ B. 12, 1104 [1879].

⁸⁾ Wiener Sitz.-Ber. 1880, Oktoberheft. ⁹⁾ B. 16, 2157 [1883].

Da nun nach Skraup¹⁾ Cinchoninsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in α -Carbocinchomeronsäure übergeführt wird,



und da ferner die Chinaalkaloide: Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin beim Kochen mit Permanganat die gleiche Pyridin-tricarbonsäure liefern, so muß man annehmen, daß in all diesen Basen ein Pyridinrest des Chinolins resp. Methoxy-chinolins vermittels des in γ -Stellung zum Stickstoff befindlichen Kohlenstoffatoms mit einem Kohlenstoff des übrigen, durch Subtraktion sich ergebenden Atomkomplexes verknüpft ist. So ermöglichte die bisherige Beweisführung die Aufstellung der Schemata:



B. Konstitutionsbeweis für die »zweite Hälfte« der Chinaalkaloide.

Weit schwieriger als die bisher besprochene Charakterisierung des Chinolinrestes gestaltete sich die Aufklärung der »zweiten Hälfte« der Chinaalkaloide.

Längere Zeit wußte man nur das eine, was Schützenberger und später Hesse durch Acetylieren resp. Benzoylieren festgestellt hatten, daß der darin enthaltene Sauerstoff mit Wasserstoff zu Hydroxyl verbunden sei. Wie schwierig dann aber der übrige Teil der Untersuchung war, geht unter andrem auch daraus hervor, daß die Stellung dieser Hydroxylgruppe im Molekül erst in neuester Zeit durch P. Rabe mit Sicherheit ermittelt worden ist. Wird das Hydroxyl mittels Phosphorpentachlorid²⁾ durch Chlor ersetzt, so läßt sich mit kochendem alkoholischem Kali leicht Salzsäure abspalten unter Bildung von Äthylen-Abkömmlingen, welche von Koenigs »Cinchen« und »Chinen«³⁾ genannt wurden.

Die so entstandene Doppelbindung bewirkt einen leichten Zerfall der Moleküle an dieser Stelle; sie ist aber nicht befähigt, Halogen oder

¹⁾ A. 201, 291.

²⁾ Koenigs, B. 13, 285 [1880]; 14, 1854 [1881]; Koenigs und Comstock, B. 17, 1986 [1884]; 18, 1223 [1885]; 25, 1545 [1892].

³⁾ Comstock und Koenigs, B. 17, 1984 [1884]; 18, 1219, 2379 [1885].

Halogenwasserstoff zu addieren; bei energischer Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren finden tiefgehende molekulare Umlagerungen statt (vergl. im Nachfolgenden »Apocinchen und Apochinen«).

a) Nachweis des Vinylrestes.

Andrerseits ist in der »zweiten Hälfte« der Chinaalkaloide eine doppelte Kohlenstoffbindung enthalten, welche leicht durch Halogene und Halogenwasserstoffsäuren abgesättigt werden kann. Bereits Laurent und später Kopp hatten ein Bromadditionsprodukt des Cinchonins erhalten. Koenigs¹⁾ und Comstock stellten dieses Dibromid durch Addition von Brom an Cinchonin in Chloroformlösung dar, auch im Cinchen ließ sich ein Mol. Brom an dieser Stelle anlagern. Diese Dibromide spalten beim Kochen mit alkoholischem Kali 2-mal Bromwasserstoff ab, unter Bildung der bromfreien Acetylenverbindungen, welche Koenigs Dehydrocinchonin und Dehydrocinchen nannte.

Analoge Verbindungen wurden aus Cinchonidin, Chinin und Chinen²⁾ gewonnen. Christensen hat später als Zwischenprodukt die dem Vinylbromid entsprechenden Monobromderivate dargestellt. Auch die Reihe der Salzsäure- und Bromwasserstoff-Anlagerungsprodukte ist von Koenigs erschöpfend beschrieben worden. Lippmann und Fleißner, sowie Skraup haben gleichfalls diese Halogenwasserstoff-Verbindungen studiert. In Übereinstimmung damit ergab die durch W. v. Miller und Rhode³⁾ ausgeführte refraktometrische Bestimmung des Cinchonins das Vorliegen einer Äthylengruppe. Die ungesättigte Kohlenstoffbindung sollte nach der damaligen Annahme von Koenigs⁴⁾ sich im Ring eines methylierten Tetrahydro-chinolin-Restes ($C_9H_{10}N.CH_3$) befinden, der dann mit dem zweiten nicht reduzierten Chinolinrest zu einem Dichinolin verbunden gewesen wäre. Aus dieser irrthümlichen Annahme sind zahlreiche Untersuchungen von Tetrahydro-chinolin-Derivaten von seiten Koenigs⁵⁾ hervorgegangen. Bestärkt wurde er in dieser Anschauung damals noch dadurch, daß eine Anzahl von Tetrahydro-

¹⁾ B. 17, 1984 [1884]; 19, 2853 [1886]; 20, 2510 [1887]; 25, 1539, 1550 [1892].

²⁾ B. 23, 2669 [1890].

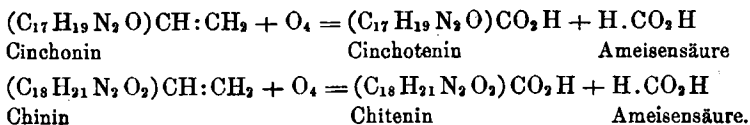
³⁾ B. 23, 1063 [1895].

⁴⁾ B. 14, 98, 1853 [1881]; 25, 1541 [1892]; A. 347, 174 [1906].

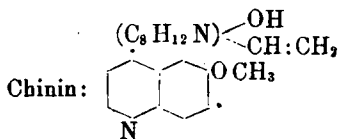
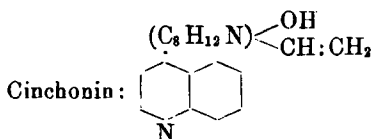
⁵⁾ Koenigs, Zur Kenntnis des Chinolins und Lepidins (B. 14, 98 [1881]); Leo Hoffmann und W. Koenigs, Über Tetrahydro-chinolin, B. 16, 727 [1883]; Adolf Feer und W. Koenigs, Über einige Derivate des Methylhydrochinolins, B. 18, 2388 [1885]; W. Koenigs, Über Tetrahydro- α -chinolylpropionsäure, B. 33, 218 [1900]; Koenigs und Meimberg, Phenyltetrahydrochinaldin, B. 28, 1044 [1895].

chinolin-Verbindungen chinin-ähnliche Wirkung zeigten und daher vorübergehend in die Medizin eingeführt wurden, so das Kairolin von Koenigs, saures schwefelsaures *N*-Methyl- resp. Äthyl-tetrahydrochinolin), das Kairin von O. Fischer (salzsaures Methyl- resp. Äthyl-o-oxy-tetrahydrochinolin), das Thallin von Skraup (Tetrahydro-*p*-methoxy-chinolin).

Die Tetrahydro-chinolin-Anschauung von Koenigs konnte nicht aufrecht erhalten werden, nachdem Skraup den Nachweis einer Vinylgruppe CH:CH₂ in den Chinabasen erbracht hatte. Bei der Oxydation von Cinchonin und Chinin mit Permanganat erhielt letzterer unter Abspaltung von Ameisensäure Carboxylverbindungen, welche schon früher von Caventou und Willm als »Tenine« bezeichnet worden waren. Der Vinylrest wird nach folgendem Schema oxydiert:



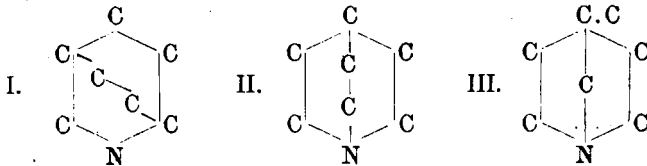
Bestätigt wird diese Auffassung durch die weitere Beobachtung von Skraup, daß die Tenine im Gegensatz zu ihren Muttersubstanzen unfähig sind, sich mit Halogenwasserstoff zu vereinigen und daß sie sich auch gegen kalte Permanganatlösung wie gesättigte Verbindungen verhalten. Die Beziehungen des Cinchotenins zur Cincholoiponsäure sprechen ebenfalls für die Skraupsche Annahme einer darin enthaltenen Vinyl-Seitenkette. Auf Grund der bisher gewonnenen Erkenntnis ließ sich nunmehr die Strukturformel des Cinchonins und Chinins wie folgt weiter auflösen:



Für den Rest C₈H₁₂N schloß Koenigs aus seinen Untersuchungen über Apocinchen und Apochinen, welche am Ende dieses Kapitels Erwähnung finden sollen, auf eine der Merlingschen Tropin- und Ekgoninformel entsprechende Gruppierung von 7 Kohlenstoffen und einem Stickstoff (I). Das achte Kohlenstoffatom bildet dann die Brücke zwischen diesem Rest und dem Chinolinring. Miller und Rhode¹⁾ gelangten dagegen auf Grund ihrer Beobachtungen über die Umlagerung des Cinchonins in Cinchotoxin durch Kochen mit ver-

¹⁾ B. 27, 1187, 1279 [1894]; 28, 1056 [1895]; 33, 3220 [1900]; 32, 3772 [1899].

dünnter Essigsäure zu der Annahme der Kohlenstoffgruppierung II oder III.



Miller und Rhode entschieden sich definitiv für die dritte Möglichkeit, während Skraup und Koenigs den Gegenbeweis dahin erbrachten, daß die zweite Formel die richtige sei. Koenigs bezeichnete dann diesen Kohlenstoffdoppelring als Chinuclidinring.

Das Verdienst, welches v. Miller und Rhode durch die Darstellung und Untersuchung der Toxine sich erworben haben, wird von Koenigs unumwunden anerkannt; dadurch wurde in überraschender Weise ein Lichtstrahl in die bis dahin so unsichere Konstitutionsbetrachtung der »zweiten Hälfte« der Chinaalkaloide geworfen. Zugleich bildeten sie das Band für die Erkenntnis des Zusammenhangs zwischen der von Pasteur bereits im Jahre 1853 entdeckten Umwandlung des Cinchonins in Cinchonidin (Cinchotoxin) und des Chinins in Chinidin (Chinotoxin) mit den Arbeiten von Claus über die Herausnahme von Jodwasserstoff aus Cinchonin-jodmethylat¹⁾, welche ebenfalls zum Toxin führten.

b) Ermittlung der Atomgruppierung im Chinuclidinring.

Je nach den Versuchsbedingungen zerfallen Cinchen und Chinen durch hydrolytische Spaltung nach zwei ganz verschiedenen Richtungen. Die eine dieser beiden Reaktionen von Koenigs, welche durch Erhitzen mit 25-proz. Phosphorsäure erfolgt, hat die schönsten erkenntnistheoretischen Früchte gezeitigt, indem sie wichtige Aufschlüsse über die Konstitution der »zweiten Hälfte« der Chinabasen beibrachte, die andre, welche durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure bewirkt wurde, hat ihn nach seiner eigenen Aussage, da die Produkte Apocinchen und Apochinen Benzolderivate darstellten, zeitweise in die Irre geführt.

Letztere soll daher am Schluß dieses Abschnittes Erwähnung finden.

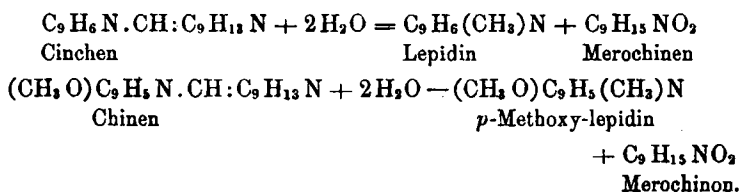
Bei der erstgenannten Reaktion entsteht das Merochinen²⁾, ein hydriertes Pyridinderivat, welches neben der Cincholoiponsäure von

¹⁾ A. 347, 176, 178 [1906]; vergl. P. Rabe, A. 365, 370 [1909].

²⁾ Koenigs, B. 27, 900, 1501 [1894]; 28, 1986, 3150 [1895]; 30, 1326, 1332 [1897]; 35, 1349 [1902]; 37, 3244 [1904]; A. 347, 193 [1906]; Koenigs und Bernhard, B. 38, 3049 [1905]; vergl. Koenigs und Hörlin, B. 27, 2290 [1894].

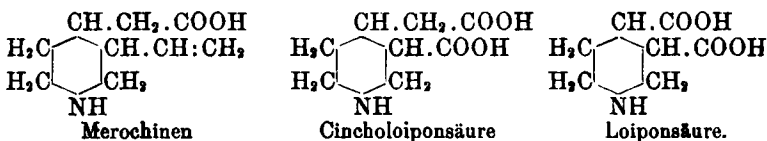
Skraup als das wichtigste Spaltungstück der Chinaalkaloide anzusehen ist.

Die Hydrolyse des Cinchens und Chinens durch Phosphorsäure verläuft in der Weise, daß außer dem Merochinen Lepidin resp. *p*-Methoxylepidin entstehen:



Das Merochinen bildet sich nach Angabe von Koenigs auch bei der Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure. An Stelle von Lepidin entsteht dabei dessen Oxydationsprodukt: Cinchoninsäure. Bei weiterer Oxydation des Merochinsens mit Kaliumpermanganat wurde unter Abspaltung von Ameisensäure Cincholoiponsäure erhalten. Diese hat Skraup auch durch direkte Oxydation von Cinchonin gewonnen. Die Cincholoiponsäure läßt sich dann weiter oxydieren zur Loiponsäure.

Die drei genannten Verbindungen bilden eine absteigende Stufenfolge von Oxydationsprodukten:



Die Loiponsäure ist, wie vorstehende Konstitutionsformel zeigt, Piperidin- β,γ -dicarbonsäure. Für diese Auffassung hat Koenigs einen überzeugenden Beweis erbracht.

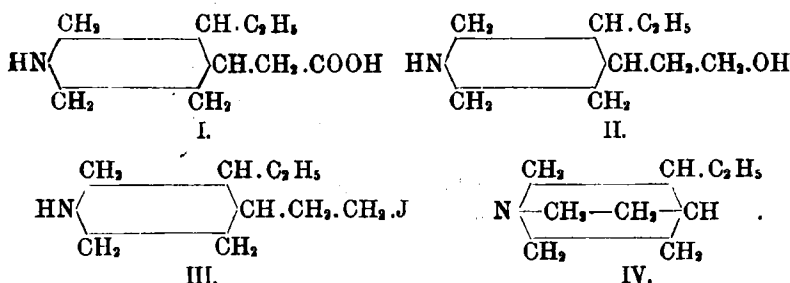
Durch Erhitzen mit Kali geht die Loiponsäure in eine stereoisomere Form über, welche sich mit der durch Hydrieren der Cinchomeronsäure (Pyridin- β,γ -dicarbonsäure) von Koenigs und Fritz Wolf¹⁾ erhaltenen Hexahydro-cinchomeronsäure als identisch erwies, nachdem letztere ebenfalls mit Kali gekocht worden war. Die Loiponsäure und die synthetische Hexahydro-cinchomeronsäure lassen sich somit durch Kochen mit Kalilauge in ein und dieselbe stabile Form umwandeln. Diese Beweisführung gestattet auch einen Rückschluß von Loiponsäure auf die homologe Cincholoiponsäure, welcher durch die sinnreiche Synthese ihrer racemischen Kombination durch Wohl

¹⁾ B. 28, 3148 [1895]; 29, 2187 [1896]; 30, 1328 [1897].

und Losanitsch¹⁾ und deren Spaltung in die aktiven Komponenten von Wohl und Maag²⁾ bestätigt worden ist. Daß Cincholoiponsäure ein Abkömmling des Pyridins ist, schloß Skraup³⁾ auch aus der Bildung von γ -Methyl-pyridin bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure; andererseits erhielt Koenigs⁴⁾ beim Erhitzen von Merochinen mit Sublimatlösung γ -Methyl- β -äthylpyridin, Reaktionen, die bei Annahme obiger Konstitutionsformeln leicht verständlich werden.

Einen zwingenden Beweis für die Konstitution der Chinuclidin-Hälfte erbrachte Koenigs dadurch, daß er sein Merochinen, welches er durch Aufrichtung des Chinuclidinringes erhalten hatte, durch synthetischen Ringschluß in die Äthylverbindung des Chinuclidins zurückverwandelte.

Er ging dabei aus von dem Cincholoipon (I), dem Reduktionsprodukt des Merochinen, in welchem der Vinylrest durch Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen zu Äthyl abgesättigt ist. Wird Cincholoipon-äthylester mit Natrium und Alkohol behandelt, so wird weiter das Carboxyl zu einer primären Alkoholgruppe reduziert⁵⁾ unter Bildung eines Monomethylol-hexahydro- β -kollidins (II), stereoisomer mit dem, welches Koenigs bereits früher durch Kondensation von β -Kollidin mit Formaldehyd⁶⁾ erhalten hatte (vergl. das Kapitel »Formaldehyd-Kondensation«). Aus beiden Stereoisomeren entsteht durch Jodwasserstoff und rotem Phosphor ein und dasselbe Jodid (III). Dieses Jodid geht durch Jodwasserstoff-Abspaltung leicht in β -Äthyl-chinuclidin (IV) über, welches dieselbe Atomgruppierung wie die sogenannte »zweite Hälfte« der Chinaalkaloide besitzt⁷⁾.



¹⁾ B. 40, 4698 [1907]. ²⁾ B. 42, 627 [1909].

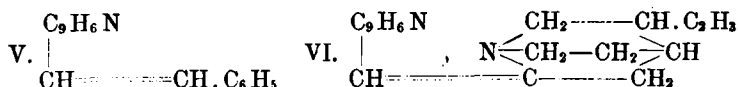
³⁾ M. 17, 368 [1896].

⁴⁾ B. 27, 1501 [1894]; 38, 3042 [1905]. ⁵⁾ B. 37, 3246 [1904].

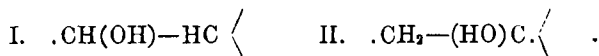
⁶⁾ B. 35, 1349 [1902].

⁷⁾ Koenigs und Bernhart, B. 38, 3049 [1905], vergl. Löffler und Stietzel, B. 42, 124 [1909].

Aus dem übereinstimmenden Verhalten des Benzyliden-lepidins (V) und des Cinchens (VI) beim Zerfall durch Hydrolyse schloß Koenigs auf eine analoge Konstitution beider bezüglich der Lage der aufspaltbaren Doppelbindung.



Da Cinchen und Chinen um ein Mol. Wasser ärmer sind als Cinchonin und Chinin und die Äthylenbindung durch die Abgabe von Wasser entstanden ist, so bleibt noch die Frage zu erörtern, mit welchem der beiden Äthylenkohlenstoffe ist in den Chinaalkaloiden das Hydroxyl verknüpft? Sind somit diese Verbindungen sekundäre oder tertiäre Alkohole mit der Atomgruppierung (I) oder (II)?



Über diese Frage ist Koenigs im Zweifel geblieben. Vorübergehend neigte er der Auffassung zu, welche auch v. Miller und Rhode vertraten, daß der Alkoholrest tertiär gebunden sei, zumal alle Versuche¹⁾ vergeblich blieben, aus dem Cinchonin durch Aboxydation von zwei Wasserstoffen das entsprechende Keton zu erhalten.

Später²⁾ erklärt sich dagegen Koenigs trotzdem für die sekundäre Bindungsart des Hydroxyls, indem er sagt:

»Da die Chinaalkaloide Lepidinderivate sind, so habe ich das Cinchonin und Conchinin daraufhin untersucht, ob und wieviel Wasserstoffatome sich durch Methylol ersetzen lassen. Ich fand, daß diese beiden Alkaloide von konzentrierter Formaldehydlösung bei 130—140° nicht angegriffen werden. Wenn man aber das Hydroxyl in diesen Pflanzenbasen durch Wasserstoff ersetzt, und wenn man die so entstehenden, früher von mir beschriebenen Desoxybasen mit Formaldehydlösung auf 100° erhitzt, so erhält man Kondensationsprodukte mit einem Molekül Formaldehyd. (Vergl. das vorhergehende Kapitel: »Formaldehyd-Kondensationen«.) Dieses Resultat würde dafür sprechen, daß in den Chinaalkaloiden selbst die Gruppierung $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{C} \cdot$, in den Desoxybasen der Komplex $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot$ vorkommt.«

In neuester Zeit ist es dann Rabe³⁾ gelungen, die von Koenigs erstrebte Oxydation des .CH(OH) -Restes zu verwirklichen, indem er dem Cinchonin mittels Chromsäure zwei Wasserstoffe entzog und

¹⁾ Koenigs und Höppner, B. 31, 2355 [1898].

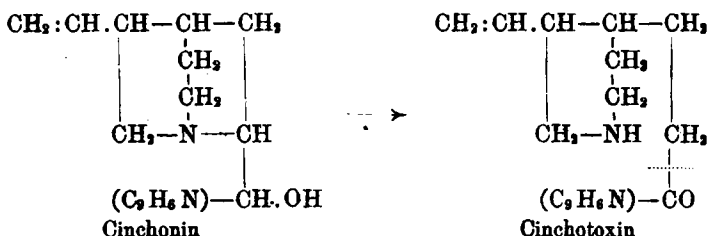
²⁾ B. 32, 3601 [1899].

³⁾ A. 364, 334 [1908].

die so entstandene Verbindung als Keton charakterisierte, er gab ihm den Namen »Cinchoninon«.

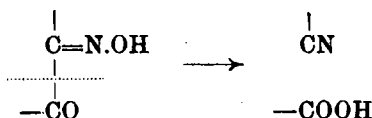
Entsprechende Verbindungen wurden von Rabe aus Cinchonidin, Chinin, Chinidin und Hydro-cinchonin (Cinchotin) durch Oxydation erhalten; damit sind alle diese Chinaalkaloide als sekundäre Alkohole charakterisiert.

Die vorerwähnte Umlagerung von Cinchonin in Cinchotoxin beim Kochen mit Essigsäure vollzieht sich nach Rabe¹⁾ durch Verschiebung von Wasserstoff im Sinne der Schemata:



Das Cinchotoxin wird nach der Beobachtung von Koenigs²⁾ durch Chromsäure an der durch punktierten Strich bezeichneten Stelle aufgespalten, indem sowohl der CH_2 - wie der CO -Rest zu COOH oxydiert wird. Die entstehenden Produkte sind Cinchoninsäure und Merochinen (vergl. vorstehend die Oxydation des Cinchonins).

Das Isonitroso-cinchotoxin zerfällt dementsprechend in Cinchoninsäure und das Nitril des Merochinsens nach dem Schema³⁾.



Nach dem Tode von Koenigs sind von seinen Schülern K. Bernhard und J. Ibele⁴⁾ noch zwei Abhandlungen veröffentlicht worden: »Über die Oxime des *N*-Methyl-cinchotoxins und *N*-Methyl-cinchotintoxins und deren Umlagerung durch die Beckmannsche Reaktion«, welche noch unter persönlicher Leitung des allzufrüh dahingegangenen, unermüdeten Lehrers ausgeführt wurden. Die Ergebnisse stimmten mit den Untersuchungen von Rabe überein, denn die Bruchstücke, welche die Beckmannsche Reaktion unter Zugrundelegung der Rabeschen Konstitutionsformel voraussehen ließ, wurden auch erhalten.

¹⁾ A. 365, 353, 366 [1909].

²⁾ A. 347, 198 [1906].

³⁾ Rabe, A. 350, 187 [1906].

⁴⁾ B. 40, 648, 2873 [1907].

Koenigs hatte noch bis wenige Stunden vor seinem Tode reges Interesse an diesen Arbeiten genommen und somit die endgültige Lösung des Problems, dem seine Lebensarbeit in erster Linie gewidmet war, noch mit erlebt.

Für die geistvollen Ausführungen Rabes¹⁾ über die Stereochemie der Chinaalkaloide aus jüngster Zeit hatte Koenigs²⁾ bereits 15 Jahre früher die Grundidee gegeben, jedoch spielt das alkoholische Hydroxyl dabei nicht die Rolle, welche Koenigs ihm zuschrieb.

C. Apocinchen, Apochinen und γ -Phenyl-chinolin.

Im Mittelpunkt der Konstitutionsbetrachtungen über die Chinaalkaloide steht im vorbergehenden Abschnitt die Spaltung des Cinchens und Chinens durch wäßrige Phosphorsäure in Merochinen und Lepidin resp. *p*-Methoxy-lepidin.

Eine zweite Spaltung, welche mittels Halogenwasserstoffsäure, wenn auch schwieriger, eintritt, besitzt dagegen nur sekundäre Bedeutung; sie hat sogar Koenigs in seinen Betrachtungen lange Zeit vom richtigen Wege ab, in die Irre geführt.

Die Anhydrobasen Cinchen und Chinen nehmen beim Erhitzen mit Salzsäure oder besser mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure ein Molekül Wasser auf und spalten Ammoniak ab, sie gehen dabei in Derivate des γ -Phenyl-chinolins über, welche Apocinchen und Apochinen genannt worden sind. Das Chinen spaltet außerdem noch das an Sauerstoff gebundene Methyl als Brommethyl ab.

Die mühevollen Arbeit der Erforschung dieser Apobasen erstreckt sich über den Zeitraum von fast zwei Dezennien; ihre Ergebnisse, welche in zahlreichen Abhandlungen³⁾ niedergelegt sind, wurden von Koenigs⁴⁾ in einer ausführlichen Beschreibung zusammengefaßt.

Hier seien daher nur die Endresultate kurz hervorgehoben.

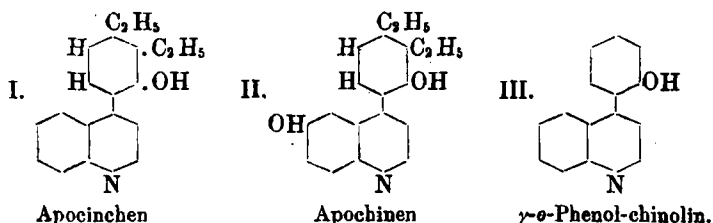
Koenigs hat scharf bewiesen, daß Apocinchen und Apochinen zum γ -*o*-Phenol-chinolin in folgender Beziehung stehen:

¹⁾ A. 373, 85 [1910].

²⁾ B. 28, 3143 [1895]; 29, 372 [1896]; vergl. auch Skraup, M. 24, 296 [1903].

³⁾ Koenigs, B. 14, 1825 [1881]; 26, 731 [1893]; 27, 900 [1894]; J. pr. [2] 61, 1 [1900]; Comstock und Koenigs, B. 17, 1984 [1884]; 18, 1219, 2379 [1885]; 20, 2686 [1887]; Koenigs und Nef, B. 20, 622 [1887]; Koenigs und Meimberg, B. 28, 1038 [1895]; Koenigs und Jaeglé, B. 28, 1046 [1895].

⁴⁾ J. pr. [2] 61, 1 [1900].



Die Stellungenfrage für die Substituenten in dem außerhalb des Chinolins befindlichen Benzolrest ist durch stufenweise Oxydation der Seitenketten im Apocinchen (I) beantwortet worden. Zu dem Zweck mußte das Hydroxyl zunächst durch Äthylierung geschützt werden¹⁾. Das Endprodukt der Oxydation bildete die:



Die *ortho*-Stellung der Carboxyle wurde durch die Anhydrid- und Fluorescein-Bildung bewiesen, sowie durch Lactonringschluß in einer Vorstufe der Oxydation. Die *ortho*-Stellung des Hydroxyls zu einem der Carboxyle wurde, nachdem das Äthyl aus dem Phenetolrest durch Verseifen wieder entfernt war, durch das der Salicylsäure entsprechende Verhalten wahrscheinlich gemacht, außerdem sprach zugunsten dieser Annahme noch ein indirekter Beweis durch Chinonbildung.

Die Oxydicarbonssäure gibt durch Abspaltung von 2 Mol. Kohlensäure obiges γ -o-Phenol-chinolin (III), welches mit dem bekannten, von Besthorn und Jaeglé²⁾ auf synthetischem Wege dargestellten Phenol-chinolin identifiziert werden konnte. Dadurch war die Stellung des Hydroxyls im Benzolkern ebenfalls bewiesen.

Apocinchen ist als γ -Phenyl-Abkömmling des Chinolins zu betrachten, das zeigte die Oxydation mit Chromsäure, wodurch reichlich Cinchoninsäure (γ -Chinolin-carbonsäure) entstand.

Im Apochinen (II) ließ sich das im Chinolinrest enthaltene Hydroxyl mittels Chlorzink-Ammoniak durch den Amidrest ersetzen; indem dieser durch Diazotieren eliminiert und durch Wasserstoff ersetzt wurde, entstand das Apocinchen (I). Damit hat obiger Stellungsbeweis auch für die Chinin-Abkömmlinge Geltung.

Die Bildung eines Benzolkerns aus der zweiten Hälfte der Chinabasen muß mit einer tiefgreifenden Umlagerung im Molekül verbunden

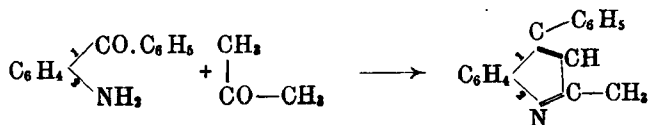
¹⁾ Heymann und Koenigs haben diese Erfahrung über den Schutz des Hydroxyls verallgemeinert und auf die Oxydation von Schwefelsäure- und Phosphorsäureestern homologer Phenole übertragen. B. 19, 704, 3304 [1886].

²⁾ B. 27, 907, 3035 [1894]; 28 Ref., 400 [1895].

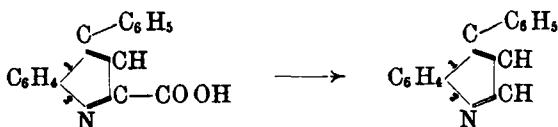
sein. Koenigs wurde dadurch, wie er selbst in seinen späteren Abhandlungen wiederholt zum Ausdruck bringt, lange Zeit auf einer falschen Fährte bezüglich der Auffassung der betreffenden Alkaloide gehalten. Er vertrat längere Zeit die Anschauung, daß in der zweiten Hälfte der Chinabasen ein hydrierter Benzolrest enthalten sei, verbunden mit einem hydrierten Pyridinrest, entsprechend der damals allgemein angenommenen Merlingschen Tropin- und Ekgoninformel. Die Annahme einer derartigen Kombination schien deshalb besonders wahrscheinlich, weil auch Tropin und Ekgonin unter Umständen in aromatische Verbindungen umgewandelt werden können.

Über den verwickelten Mechanismus der Umlagerung bei der Entstehung des Apocinchens aus Cinchen hat sich Koenigs nur andeutungsweise ausgesprochen; eine durchsichtige Erklärung ist von Pictet und Wolfenstein: »Die Pflanzenalkaloide« [1900] S. 323 und etwas abweichend davon von R. Anschütz und G. Schroeter: »Lehrbuch der organischen Chemie« [1905] II. Teil, S. 779 gegeben. Letztere vergleichen die Umlagerung treffend mit den Übergängen olefinischer Terpene in aromatische Körper, z. B. der Bildung von Isopulegol aus Citronellal.

Da Phenyl-chinolin das besondere Interesse von Koenigs beanspruchte, weil er es damals als Stammsubstanz der Chinaalkaloide auffaßte, so wurden zahlreiche, dahin zielende synthetische Versuche gemacht. Die Synthese des γ -Phenyl-chinaldins gelang Koenigs¹⁾ durch Kondensation des *o*-Amino-benzophenons mit Aceton,



oder nach der schönen Methode von Beyer und Claisen²⁾ aus dem Anilid des Benzoyl-acetons. Durch Vermittlung des Phthalons, welches Phenyl-chinaldin mit Phthalsäure-anhydrid bildet, ließ sich das Methyl zu Carboxyl oxydieren. Die so entstandene γ -Phenyl-chinaldinsäure³⁾ spaltet beim Erhitzen CO_2 ab und bildet γ -Phenyl-chinolin:



¹⁾ Koenigs und Geigy, B. 18, 2400 [1885]; Koenigs und J. U. Nef, B. 19, 2427 [1886]; Koenigs und Meimberg, B. 23, 1038 [1895].

²⁾ B. 20, 1770, 2179 [1887].

³⁾ B. 28, 1049 [1895].

Auch das γ -Phenyl-*p*-oxychinolin, der Stammkörper des aus dem Chinin gewonnenen Apochinins, wurde von Koenigs und Jaeglé¹⁾ synthetisch dargestellt.

IV. Darstellung von Acetylverbindungen der Chinasäure und einiger Hexosen.

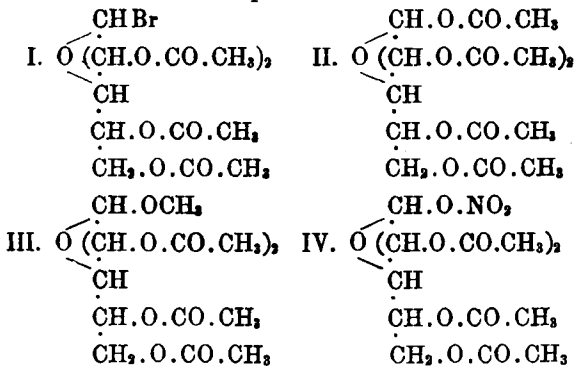
Veranlaßt durch die vorstehenden Untersuchungen der Chinaalkaloide, hat Koenigs auch den Nebenprodukten aus der Chinarinde, z. B. der Chinasäure, seine Aufmerksamkeit zugewandt.

Gemeinsam mit Erwig²⁾ erhielt er durch Acetylieren der Chinasäure, Tetraacetyl-chinasäure und zwei isomere, lactonartig konstituierte Triacetyl-chinide, $\text{OC.O.C}_6\text{H}_7(\text{O.C}_2\text{H}_5\text{O})_3$.

Im Anschluß daran³⁾ wurden auch andre Polyoxyverbindungen aus der Reihe der Glucosen nach der Methode Franchimonts mittels Essigsäureanhydrid und Chlorzink acetyliert und aus Traubenzucker α -Pentaacetyl-dextrose, aus Milchzucker Pentaacetyl-galactose gewonnen.

Ferner stellten Koenigs und E. Knorr⁴⁾, indem sie Acetylbromid auf Traubenzucker einwirken ließen, die gut krystallisierende β -Acetobromglycose (I) her. Das Brom läßt sich in dieser Verbindung leicht gegen andre Radikale, z. B. Acetyl, Methoxyl und den Phenolrest, austauschen; so wurde die β -Pentaacetyl-dextrose (II) und das β -Tetraacetyl-methylglucosid (III) erhalten. Letzteres geht beim Verseifen durch Austausch der 4 Acetyle gegen Wasserstoffe in das Methyl-glucosid von Alberda van Ekenstein⁴⁾ über.

Bemerkenswert ist außerdem die leichte Umwandlung des Pentaacetats (II) in die prächtig krystallisierende Aceto-nitroglucose (IV) Colleys durch rauchende Salpetersäure in Chloroformlösung.



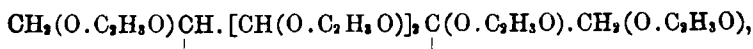
¹⁾ B. 28, 1046 [1895]; vergl. Koenigs und Stockhausen, B. 35, 2554 [1902]; Synthese des β -Oxy-chinaldins aus *o*-Amino-benzaldehyd und Oxy-aceton.

²⁾ B. 23, 1457, 1464, 2207 [1889].

³⁾ B. 34, 957, 4344 [1901].

⁴⁾ R. 13, 183 [1894].

Den genannten Autoren gelang auch die Darstellung der Pentaacetyl-fructose (Pentaacetyl-lävulose¹⁾),



ferner des Maltose-octaacetats, der Aceto-nitromaltose und des Heptaacetyl- β -methylmaltosids.

V. Untersuchungen in der Campherreihe.

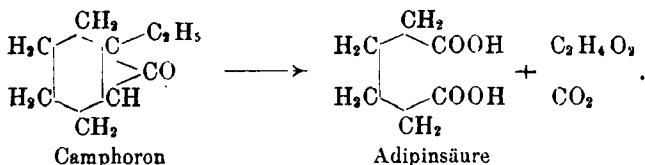
A) Camphoron.

Camphoron (Campher-Phoron), das aus der zweibasischen Camphersäure gewonnene cyclische Keton, ist schon vor einem Menschenalter bekannt geworden.

Laurent²⁾ erhielt es im Jahre 1839 durch Destillation von camphersaurem Calcium. Gerhardt und Lies-Bodart³⁾ beschrieben 10 Jahre später die Verbindung als pfefferminzartig riechendes Öl vom Sdp. 208° und der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$.

Durch Oxydation dieses Camphorons mit Chromsäure-Gemisch oder Salpetersäure gewann Kachler⁴⁾ eine krystallisierte zweibasische Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, welche er für Adipinsäure hielt.

Den Reaktionsverlauf formulierte er so, daß er im Camphoron einen Ring von sechs Kohlenstoffen annahm, der sich unter Entstehung von Essigsäure oder Kohlensäure zur Adipinsäure aufspalten sollte:



Ein Jahr später⁵⁾ mußte er aber diese Konstitutionsformel wieder fallen lassen, da sich ergeben hatte, daß die Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ weder mit Adipinsäure, noch mit einer andren der damals (1873) bekannten isomeren Säuren identisch war. Die Frage blieb lange Zeit eine offene.

Eine für die Konstitution des Camphorons entscheidende Beantwortung haben zuerst Koenigs und Eppens⁶⁾ im Jahre 1892 da-

¹⁾ B. 23, 672 [1890].

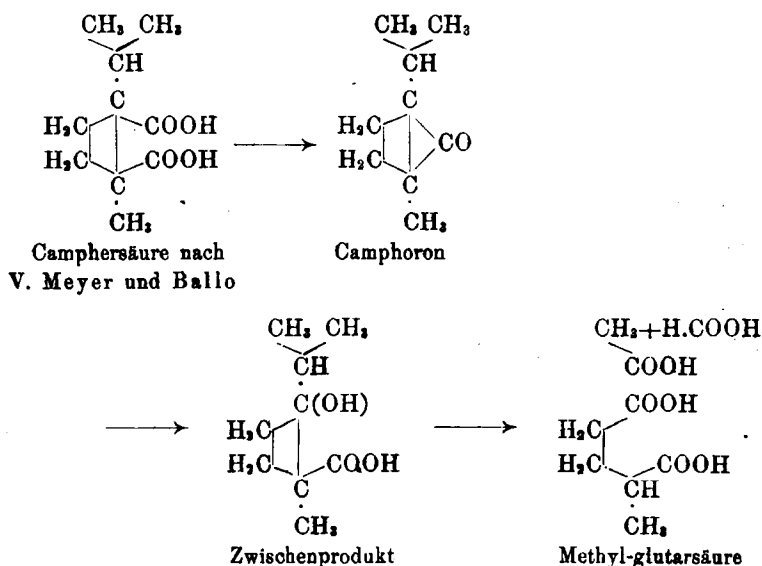
²⁾ Berzelius, J. 18, 503 [1839]. ³⁾ A. 72, 293 [1849].

⁴⁾ A. 164, 83 und 89 [1872]. ⁵⁾ A. 166, 320 [1873].

⁶⁾ B. 25, 260 [1892]; 26, 810 [1893].

durch gegeben, daß sie die Säure $C_6H_{10}O_4$ mit der α -Methyl-glutar-säure von Wislicenus und Limpach identifizierten. Zu dieser Zeit bestand noch allgemein die Annahme, daß Campher ebenso wie Camphersäure den Isopropylrest enthielte.

Dementsprechend erklärte Koenigs die Bildung des Camphorons und seinen Zerfall durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Methyl-glutarsäure, Essigsäure und Ameisensäure auf Grund der V. Meyer-Balloschen Camphersäure-Formel wie folgt:

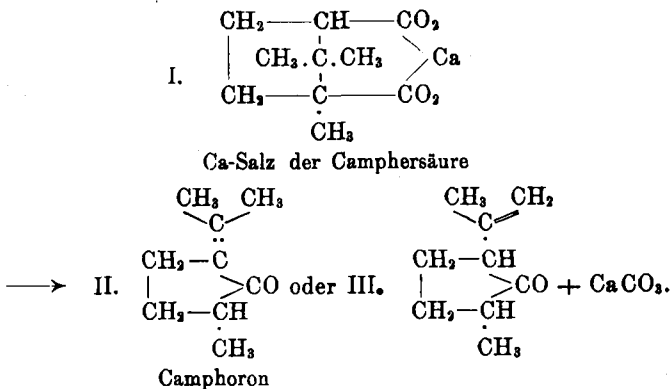


Koenigs und Eppens stellten das Oxim und Phenylhydrazon des Camphorons dar und bewiesen so dessen bis dahin nur vermutete Ketonnatur. Sie hoben besonders hervor, daß die Sprengung des von ihnen angenommenen Trimethylenringes in diesem Phoron sehr leicht, nicht nur durch Oxydationsmittel, sondern auch durch Einwirkung von Brom und von rauchender Bromwasserstoffsäure usw. erfolge, besonders stellten sie ein charakteristisches Tribrom-camphoron dar.

Nachdem im Jahre 1893 an die Stelle der Camphersäure-Formel von V. Meyer und Ballo diejenige von J. Brecht (I) getreten war, gaben Brecht und Rosenberg¹⁾ eine andre Interpretation für die Bildung des Camphorons aus camphersaurem Calcium, indem sie die Aufrichtung des Isopropyls aus dem Pentamethylenring der Campher-

¹⁾ A. 289, 9 [1896].

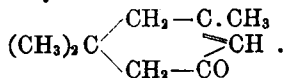
säure und die Entstehung einer ungesättigten Verbindung mit der Konstitution I oder II annehmen:



Die Formel II des Camphorons, welche Semmler¹⁾ schon früher, ausgehend von andren Erwägungen in Betracht gezogen hatte, wurde durch die weiteren Untersuchungen von Harries und Matfus²⁾, Semmler³⁾, sowie durch die Bouveaultsche⁴⁾ Synthese aus α -Methyl-cyclopentanon und Aceton sichergestellt. Das Camphoron unterlag vielerlei Verwechslungen mit andren isomeren Körpern.

Koenigs und Eppens stellten die Verschiedenheit zwischen Camphoron und dem von Baeyer⁵⁾ aus Aceton durch Einleitung von Salzsäure erhaltenen Acetophoron fest. Damals verzeichnete die chemische Literatur noch zwei andre Phorone als mit Camphoron identisch, nämlich das Kalk-Phoron von Fittig und eine Verbindung, welche Camphren genannt wurde. Auf diese haben Koenigs und Eppens ihre Untersuchungen nicht ausgedehnt.

Für das von Fittig⁶⁾ aus Aceton und Ätzkalk erhaltene Phoron (Isoacetophoron) bewiesen Bredt und Rübcl⁷⁾ einerseits und W. Kerp und Müller⁸⁾ andererseits, unabhängig von einander, zu gleicher Zeit die Verschiedenheit von dem Camphoron. Knoevenagel⁹⁾, sowie A. W. Crossley und Ch. Gilling¹⁰⁾ bestätigten durch Aufbau dieses Isoacetophorons die bereits vorher von Bredt und Rübcl aus den Abbauprodukten durch Oxydation erschlossene Konstitutionsformel:



1) B. 25, 3520 [1892].

2) B. 32, 1345 [1899].

3) B. 37, 236 [1909].

4) C. 1900, I, 604.

5) A. 140, 301 [1866].

6) A. 110, 32 [1858]; 112, 311 [1859].

7) A. 289, 10 [1896]; 299, 193 [1898].

8) A. 290, 123 [1896]; 299, 193 [1898].

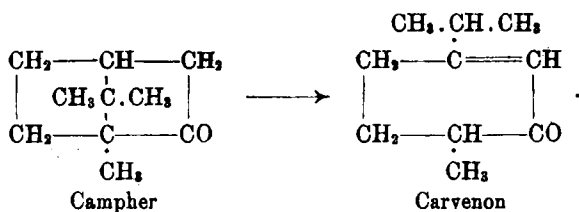
9) A. 297, 185 [1897].

10) C. 1909, I, 853; Soc. 95, 19 [1909].

Camphoron sollte nach Angabe von Kachler¹⁾ auch in dem Gemisch enthalten sein, welches bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Campher entsteht und schon 1862 von Schwanert gewonnen und Camphren genannt worden war. Diese Annahme schien dadurch sichergestellt, daß die betreffende Verbindung nicht nur große Ähnlichkeit mit Camphoron besaß, sondern auch dasselbe Oxydationsprodukt lieferte.

Bredt²⁾ zeigte dann in Gemeinschaft mit Rochussen und Monheim, daß der niedriger siedende Anteil des Camphrens nicht die Zusammensetzung des Camphorons, sondern die des Camphers hat und mit dem Carvon-Carvenon von Wallach identisch ist.

Der Übergang vom Campher zum isomeren Carvenon³⁾ ist der folgende:



B) Sulfocamphylsäure und ihre Derivate.

Eine der merkwürdigsten Zersetzungen der Camphersäure ist die durch konzentrierte Schwefelsäure, welche, wie Walter⁴⁾ im Jahre 1843 gezeigt hat, die Sulfocamphylsäure entstehen läßt, gemäß der Gleichung: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_9\text{H}_{14}\text{SO}_3 + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Mit der Untersuchung dieser Säure haben sich auch Koenigs und Hörlin, sowie Koenigs und Meyer⁵⁾ beschäftigt, indem sie dabei den Spuren anderer Vorgänger wie Wreden⁶⁾, Kachler⁷⁾ und Damski⁸⁾ folgten. Gleichzeitig mit Koenigs hat auch W. H. Perkin jr.⁹⁾ die Sulfocamphylsäure eingehend erforscht. Lange Zeit nahm man an, daß Sulfocamphylsäure die Zusammensetzung: $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ habe.

¹⁾ A. 164, 79 [1872]; vergl. Armstrong und Kipping, Soc. 63, 97 [1893].

²⁾ Ch. Z. 22, 448 [1898]; A. 314, 369 [1900].

³⁾ Vergl. Tiemann und Semmler, B. 31, 2889 [1898].

⁴⁾ A. 36, 59; 48, 248. ⁵⁾ B. 26, 811, 2044 [1893]; 27, 3466 [1894].

⁶⁾ B. 4, 975 [1871]. ⁷⁾ A. 169, 181 [1873]. ⁸⁾ B. 20, 2959 [1887].

⁹⁾ P. Ch. S. 1892, 5568; 1893, 109; 1895, 23; 1896, 189; Soc. 73, 796 [1898]; 83, 835 [1903].

Koenigs und Meyer schlossen aus der Zusammensetzung ihres Methylesters auf die Formel $C_9H_{14}SO_3 + 3H_2O$. Sie zeigten, daß von den drei Mol. Krystallwasser 2 Mol. bei 100° entweichen, während das dritte erst durch Erhitzen auf $106-108^\circ$ vertrieben werden kann.

Daß die Sulfocamphylsäure eine ungesättigte Verbindung ist, ergab sich aus ihrem Verhalten gegen Permanganat, welches durch sie schon bei 0° momentan entfärbt wird.

Beim Erhitzen der freien Säure auf $210-220^\circ$ oder besser durch Erwärmen mit überhitztem Wasserdampf auf $170-190^\circ$ entsteht Isolauronolsäure. Kurz bevor Koenigs und Meyer diese Beobachtung machten, hatte bereits Walker¹⁾ im Jahre 1893 durch Elektrolyse von *o*-Äthyl-natrium-camphorat die Isolauronolsäure gewonnen und camphoethische Säure genannt.

Noyes²⁾ fand dann, daß die Isolauronolsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die isomere campholytische Säure entsteht; er bezeichnet sie als *cis*-campholytische Säure. Die Bezeichnung als Isolauronolsäure hat zu unliebsamen Verwechslungen³⁾ mit andern Isomeren der Lauronolsäure geführt; man tut daher gut, nach dem Vorschlage von Kerschbaum und Tigges⁴⁾ den Namen Isocampholytsäure resp. β -Campholytsäure dafür zu wählen. Da sich die α -Campholytsäure nach Perkin und Thorpe⁵⁾ synthetisch aufbauen läßt, ist mit der Umlagerung dieser Säure in β -Campholytsäure (Isolauronolsäure) auch die Synthese der von Koenigs und Meyer entdeckten Verbindung ausgeführt.

Die α - und β -Campholensäure sind die nächst höheren Homologen der eben erwähnten α - und β -Campholytsäure.

Die Konstitutionsformel der α -Campholensäure wurde zuerst von Bredt aufgestellt⁶⁾. Den molekularen Aufbau der β -Campholensäure hat L. Bouveault⁷⁾ aus ihren Oxydationsprodukten⁸⁾ — Dimethyl-hexanonsäure, Dimethyl-glutarsäure und Dimethyl-bernsteinsäure — erschlossen. Da die niedere homologe β -Campholytsäure die

¹⁾ C. 1893, I, 783.

²⁾ C. 1895, I, 50; Am. 16, 500, 17, 433 [1895]; B. 28, 549, 551 [1895].

³⁾ Noyes, B. 29, 2326 [1896]; Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, S. 499. Vergl. Bredt, J. pr. [2] 87, 1 [1913].

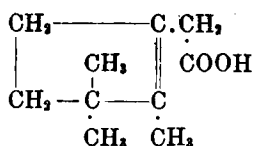
⁴⁾ B. 33, 2935 [1900]. Vergl. Noyes, ibid. 28, 549 u. 551 [1895].

⁵⁾ P. Ch. S. 19, 61 [1903]; Soc. 85, 128 [1904]; C. 1903, I, 923, 1904, I, 727.

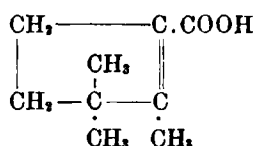
⁶⁾ B. 26, 3055 [1893]. ⁷⁾ Ch. Z. 21, 761 [1897]; C. 1897, II, 855.

⁸⁾ Béhal, C. r. 121, 465 [1895]; C. 1895, II, 929; Tiemann, B. 28, 2166 [1895], 30, 242 [1897].

gleichen Oxydationsprodukte ergab, so nahm G. Blanc ¹⁾ dafür eine der β -Campholensäure entsprechende Konstitutionsformel an, welche er durch Synthese bestätigte.



β -Campholensäure nach Bouveault.



β -Campholytsäure (Isolauronolsäure)
nach Blanc.

Der Übergang von der Camphersäure zur β -Campholytsäure (Isolauronolsäure) findet in der Weise statt, daß neben der Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser eine Umlagerung des Camphocan-Ringes erfolgt. Diese Anschauung wurde zuerst von Bredt ²⁾ gegeben und begründet; als analogen Fall hat er die Umlagerung der α -Campholensäure in die β -Campholensäure bezeichnet.

Für die Konstitution der Camphersäure bzw. des Camphers kann infolge dieser Umlagerung die Struktur der β -Campholytsäure (Isolauronolsäure) resp. β -Campholensäure nicht maßgebend sein — eine Annahme, die von verschiedenen Forschern gemacht wurde —, sondern nur die der α -Campholytsäure und der α -Campholensäure, wie nachstehend gezeigt wird.

Über die Konstitution der Sulfocamphylsäure, von der ausgehend Koenigs die Isolauronolsäure erhalten hat, läßt sich ein abschließendes Urteil noch nicht fällen ³⁾, obgleich ihre Beziehungen zur Isolauronolsäure anscheinend sehr enge sind, da letztere durch Aufnahme von Schwefelsäure leicht in die erste zurückverwandelt wird; denn die von Koenigs und Hörlin ⁴⁾ gewonnenen Oxydationsprodukte der Sulfocamphylsäure lassen sich mit keiner der bisher für letztere aufgestellten Konstitutionsformeln ungezwungen in Einklang bringen.

Indem Koenigs und Hörlin die Untersuchung von Kachler über die Einwirkung von Salpetersäure auf Sulfocamphylsäure fortsetzten, erhielten sie ebenso wie dieser neben Oxalsäure die Sulfoisopropyl-bernsteinsäure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{SO}_7$. Als diese Sulfosäure vorsichtig

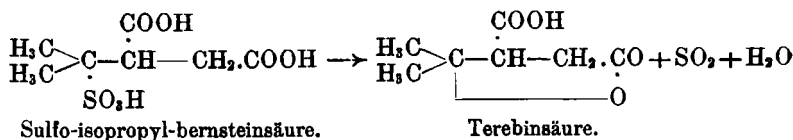
¹⁾ C. 1898, I, 1055, 1898, II, 300, 1906, II, 108, 1909, I 751.

²⁾ Ch. Z. 24, 858 [1900]; A. 314, 391 [1900]; Vortrag, gehalten auf der Aachener Naturforscher-Versammlung 1900. Vergl. Lapworth, Report of the 70. Meeting of the British Association (Bradford), S. 229 [1900]. Chem. N. 82, 197 [1900]; Soc. 77, 1057 [1900]; Blanc, Bl. 25, [3] 78 [1901].

³⁾ Vergl. Perkin jun., Soc. 88, 836 [1905].

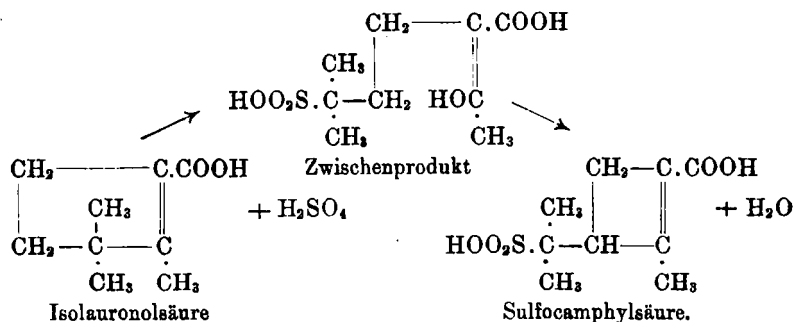
⁴⁾ B. 26, 2044 [1893].

im Vakuum auf 160—170° erhitzt wurde, zerfiel sie in schweflige Säure und Terebinsäure, ein Vorgang, der sich durch folgende Formelgleichung ausdrücken läßt:



Leicht verständlich wird die Entstehung einer Isopropylverbindung bei der Oxydation der Sulfocamphylsäure nur dann, wenn man annimmt, in letzterer sei der Isopropylrest bereits enthalten, eine Möglichkeit, die bisher von keiner Seite in Betracht gezogen wurde.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Koenigssche Isolauronsäure könnte unter Aufrichtung des Isopropyls in folgender Weise stattfinden:



Der Vorgang, in dieser Weise betrachtet, erinnert an die Aufrichtung des Isopropyls im Camphoron und Carvenon¹⁾, wie solche in Vorstehendem erläutert wurde. Daß der Prozeß eine umkehrbare Reaktion ist und zur Isolauronsäure zurückführen kann, wurde bereits erwähnt. Daher rührt offenbar die Entstehung geringer Mengen von Dimethyl-malonsäure, welche Koenigs und Hörlin im Jahre 1893 bei der Oxydation der Sulfocamphylsäure als Nebenprodukt (5%) außer der in Hauptmengen gebildeten Sulfo-isopropyl-bernsteinsäure (40%) beobachtet haben. An Hand dieser Beobachtung wies Koenigs bereits auf die Möglichkeit hin, daß im Campher die Atomgruppierung der Dimethyl-malonsäure: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} < \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$, enthalten sein könne. Er fügt aber hinzu: »Nun ist aber die Menge der Dimethyl-

¹⁾ Vergl. die Aufrichtung des Isopropyls aus der Camphernitrilsäure und dem Campherchinon, Bredt und Wornast, A. 328, 341 [1903]; Bredt, Rochussen und Monheim, A. 314, 389 [1900].

malonsäure, die bei der Oxydation der Sulfocamphylsäure entsteht, eine so geringe, daß die Berechtigung zu so weittragenden Schlußfolgerungen doch sehr zweifelhaft erscheint.

J. Bredt¹⁾ erhielt die Dimethyl-malonsäure in größerer Menge unmittelbar aus Campher durch Oxydation mit Salpetersäure neben Trimethyl-bernsteinsäure.

Trimethyl-bernsteinsäure entsteht auch bei der trocknen Destillation der Camphoronsäure²⁾ und durch Verschmelzen der Oxy-camphoronsäure (Camphoronsäure) mit Kalihydrat³⁾; sie war bereits im Jahre 1885 von J. Bredt⁴⁾ auf diese Weise erhalten worden, konnte aber erst identifiziert werden, nachdem Bischoff, sowie Auwers und Jackson⁵⁾ die Synthese dieser mit Dimethyl-glutarsäure lange Zeit verwechselten Verbindung geglückt war. W. Koenigs beobachtete darauf⁶⁾ bei der Oxydation von Camphersäure mittels schwefelsaurer Chromsäurelösung gleichfalls die Bildung von geringen Mengen — ca. 3% — Trimethyl-bernsteinsäure neben Camphoronsäure, Essigsäure und Kohlensäure. Koenigs sagt in der betreffenden Abhandlung über die Bedeutung dieser Säure für die Konstitutionsbestimmung des Camphers:

»Die Trimethyl-bernsteinsäure bildet sich nun auch neben Isobuttersäure nach neueren Versuchen von J. Bredt bei langsamer Destillation der Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, welche bekanntlich ein Hauptprodukt der Oxydation des Camphers darstellt, und welche durch weitere Oxydation der Camphersäure und Camphanensäure $C_{10}H_{14}O_4$ gewonnen werden kann. Die reichliche Ausbeute an Trimethyl-bernsteinsäure, welche Bredt erhielt, rechtfertigt die Aufstellung seiner neuen Konstitutionsformeln für die Camphoronsäure, die Camphan- und Camphersäure, sowie für den Campher selbst, in

welchem dieselbe Atomgruppierung $(CH_3)_2 \overset{C}{\underset{C}{C}} \cdot C \cdot CH_3$ angenommen

wird, wie sie in der Trimethyl-bernsteinsäure, $(CH_3)_2 \overset{CO_2H}{\underset{CO_2H}{C}} - CH \cdot CH_3$ enthalten ist.

¹⁾ B. 27, 2829 [1894]; vergl. Balbiano, *ibid.* 30, 293 [1897].

²⁾ J. Bredt, *Ch. Z. Ref.* 1893, 1385; Vortrag, gehalten auf der Naturforscher-Versammlung in Nürnberg, Sept. 1893. B. 26, 3047 [1893]. Inaug.-Dissertation A. Helle, Ein Beitrag zur Konstitution der Camphoronsäure, verteidigt vor der philosoph. Fakultät Bonn 10. Aug. 1893.

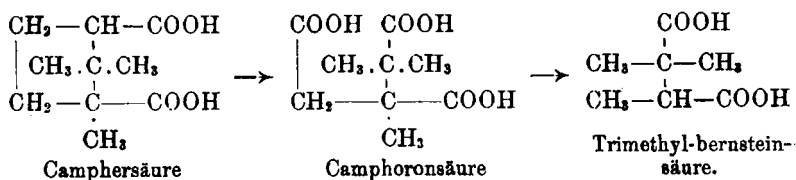
³⁾ J. Bredt, *A.* 290, 159 [1899].

⁴⁾ B. 18, 2990 [1885]; vergl. *A.* 292, 70 [1896].

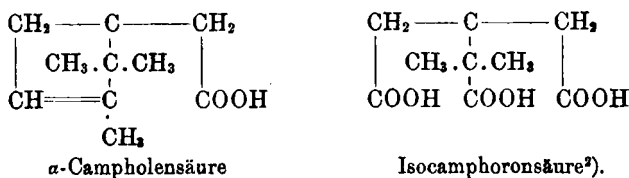
⁵⁾ B. 22, 3179 [1889], 23, 649, 1464, 3395, 1599 [1890]. Vergl. Zelinsky und Besredka, *ibid.* 24, 459 [1891].

⁶⁾ B. 26, 2337 [1893].

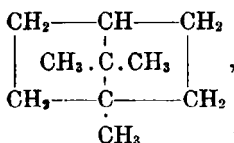
Die heute maßgebende Konstitution des Camphers ergab sich aus diesen Beziehungen der Camphersäure zur Camphoronsäure und Trimethyl-bernsteinsäure einerseits ¹⁾:



und aus der Konstitution der vorstehend erwähnten α -Campholensäure und ihres Oxydationsproduktes, der Isocamphoronsäure, andererseits:



Ihre Bestätigung fanden diese Konstitutionsermittlungen in der optischen Inaktivität des Camphans:



welches durch Reduktion des aktiven Pinen-hydrochlorids und Bornylchlorids im Jahre 1896 von Bredt und Rosenberg ³⁾ erhalten wurde.

¹⁾ B. 26, 3047 [1893]. Vergl. A. 214, 395 [1900]; Balbiano, B. 30, 1901 [1897].

²⁾ An Hand obiger Konstitutionsformeln (J. Bredt, B. 26, 3055 [1893]) gelang es W. H. Perkin jun. und J. F. Thorpe, die Camphoronsäure und Isocamphoronsäure synthetisch darzustellen. C. 1898, I, 248, 1901, I, 221.

³⁾ Heusler, Terpene S. 41 [1896]; Fehling, Neues Handwörterbuch der Chemie VII, 291; Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 7. Aufl. II. Bd. S. 319; Kachler und Spitzer, B. 13, 615, 2236 [1880]; Baeyer, ibid. 26, 826 [1893]; Semmler, ibid. 33, 777 [1900]; Aschan, A. 316, 234 [1901]; vergl. J. Bredt, Studie über die räumlichen Konfigurationen des Camphers und einiger seiner wichtigsten Derivate, S. 117 [1905]; die dem Camphan damals gegebene Bezeichnung »Dihydro-camphen« muß »Dihydro-bornylen« lauten, nachdem man jetzt weiß, daß dem Bornylen die früher für Camphen angenommene Konstitution zukommt. B.

In den Rahmen dieses allgemeinen Bildes der so überaus fruchtbaren und erfolgreichen Forschertätigkeit von Wilh. Koenigs ließen sich einige seiner Abhandlungen nicht einfügen. Zur Vervollständigung und Übersicht diene daher nachfolgendes:

Verzeichnis der von Wilh. Koenigs veröffentlichten Arbeiten.

1874. Koenigs, W. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Äthylendisulfosäure. B. 7, 1163.
1877. Koenigs, W. Einwirkung von schwefliger Säure und von Sulfinsäuren auf Diazoverbindungen. B. 10, 1531.
1878. Koenigs, W. Einwirkung von Salpetersäure und Salpetrigsäure auf Benzol-sulfinsäure. B. 11, 615. 1588.
1879. Koenigs, W. Oxydationsprodukte des Cinchonins. B. 12, 97, 252.
Über Nitro-chinolin. B. 12, 448.
Synthese des Chinolins aus Allyl-anilin. B. 12, 453.
Oxydation des Cinchonin-Chinolins. B. 12, 983.
Überführung von Piperidin in Pyridin. B. 12, 2341.
1880. Koenigs, W. Phosphorpentachlorid und -oxychlorid gegen salzsaures Cinchonin. B. 13, 285.
Synthese des Chinolins. B. 13, 911.
Studien über die Alkaloide. Habilitationsschrift, München; Druck von F. Straub.
1881. Koenigs, W. Zur Kenntnis des Chinolins und Lepidins. B. 14, 98.
Zur Konstitution des Cinchonins. B. 14, 1852.
1883. Koenigs, W. und Körner, G. Über Oxy-cinchoninsäure und Oxy-chinolinsäure. B. 16, 2152.
Hoffmann, L. und Koenigs, W. Über Tetrahydro-chinolin. B. 16, 727.
1884. Koenigs, W. und Geigy, R. Über einige Derivate des Pyridins. B. 17, 589, 1832.
Comstock, W. S. und Koenigs, W. Zur Kenntnis der Chinaalkaloide. B. 17, 1984.
1885. Comstock, W. S. und Koenigs, W. Zur Kenntnis der Chinaalkaloide. B. 18, 1219, 2379.
Feer, A. und Koenigs, W. Über einige Derivate des Methyl-hydrochinolins. B. 18, 2388.
Über einige Derivate des Carbostryls und des 1-Oxy-pyridins. B. 18, 2394.
Geigy, J. R. und Koenigs, W. Über einige Derivate des Benzophenons. B. 18, 2400.
1886. Koenigs, W. und Nef, J. U. Über *Py*-3-Phenyl-chinaldinsäure und *Py*-3-Phenyl-chinolin. B. 19, 2427.
Comstock, W. S. und Koenigs, W. Zur Kenntnis der Chinaalkaloide. B. 19, 2853.
Feer, A. und Koenigs, W. Ergänzende Notiz über das 1-Oxy-pyridin. B. 19, 2432.

- Heymann, B. und Koenigs, W. Über die Oxydation von Homologen der Phenole. B. 19, 704, 3304.
1887. Koenigs, W. und Nef, J. U. Über das *Py*-3-Phenyl-chinolin und *Py*-3-*B*-Dichinolyle. B. 20, 622.
- Comstock, W. J. und Koenigs, W. Additionsprodukte von Chinaalkaloiden. B. 20, 2510.
- Über das Apocinchen und das Apochinen. B. 20, 2674.
- Heymann, B. und Koenigs, W. Über die Oxydation von Homologen der Phenole. B. 20, 2390.
1888. Heymann B. und Koenigs, W. Über Lepidin-Verbindungen. B. 21, 1424 u. 2167.
1889. Erwig, E. und Koenigs, W. Acetylderivate der Chinasäure. B. 22, 1457.
- Pentaacetyl-dextrose. B. 22, 1464.
- Pentaacetyl-galactose und -dextrose. B. 22, 2207.
1890. Koenigs, W. Lepidin-Derivate aus Chinen und Cinchen. B. 23, 2669.
- Kondensationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen. B. 23, 3144.
- Erwig, E. und Koenigs, W. Pentaacetyl-lävulose. B. 23, 672.
- Busch, A. und Koenigs, W. Substitutionsprodukte des Lepidins. B. 23, 2679.
- Bildungsweise des β -Chlor-chinaldins. B. 23, 3962.
1891. Koenigs, W. Über Kondensationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen. II. Tetrahydronaphthyl-phenol. B. 24, 179.
- Trockne Destillation von Silbersalzen organischer Säuren. B. 24, 3589.
- Koenigs, W. und Carl, R. Kondensation von Isoamylen und Styrol mit Phenolen. B. 24, 3889.
1892. Koenigs, W. Kondensationen von Chloral und Butyrchloral mit Paraldehyd und mit Ketonen. B. 25, 792.
- Koenigs, W. und Eppens, A. Campherphoron. B. 25, 260.
- Comstock, W. J. und Koenigs, W. Halogenderivate der Chinaalkaloide. B. 25, 1539.
- Koenigs, W. und May, C. Kondensation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen. B. 25, 2649.
1893. Koenigs, W. Oxydationsprodukte des Apocinchens. B. 26, 713.
- Trimethyl-bernsteinsäure aus Campherphoron. B. 26, 2337.
- Koenigs, W. und Eppens, A. Campherphoron. B. 26, 810.
- Koenigs, W. und Wagstaffe, E. Kondensation von Chloral und Butyrchloral mit Aceton und Acetophenon. B. 26, 554.
- Koenigs, W. und Hörlin, J. Sulfocamphylsäure. B. 26, 811, 2044.
1894. Koenig, W. Hydrolytische Spaltung des Chinens und Cinchens. B. 27, 900.
- Merochinen und Cincholoipon B. 27, 1501.
- Koenigs, W. und Meyer, C. Über die Sulfocamphylsäure. B. 27, 3465.
- Koenigs, W. und Hörlin, J., Cinchotin oder Hydro-cinchonin. B. 27, 2290.

1895. Koenigs, W. *Merochinen*. B. **28**, 1986.
 Ersetzung von Hydroxyl in Chinaalkaloiden durch Wasserstoff.
 B. **28**, 3143.
 Dicarbonsäuren von Piperidinbasen. B. **28**, 3148.
 Koenigs, W. und Jaeglé, G. γ -Phenyl-*p*-methoxy-chinaldin und
 neue Bildungswiese der γ -Phenyl-chinaldinsäure. B. **28**, 1046.
 Koenigs, W. und Meimberg, Fr. Derivate des γ -Phenyl-chinaldins
 und γ -Phenyl-chinolins. B. **28**, 1038.
1896. Koenigs, W. Ersetzung von Hydroxyl in Chinaalkaloiden durch
 Wasserstoff. B. **29**, 372.
 Koenigs, W. und Wolff, E. Reduktionsprodukte der Cinchomeronsäure
 und Apophyllensäure. B. **29**, 2187.
 Koenigs, W. August Kekulé. Münchener Medizinische Wochen-
 schrift, No. 39, 40 u. 41.
1897. Koenigs, W. Loiponsäure und Hexahydro-cinchomeronsäure. B. **30**, 1326.
 Derivate des Merochins und der Cincholoiponsäure. B. **30**, 1332.
1898. Koenigs, W. Derivate des Lepidins. B. **31**, 2364.
 Koenigs, W. und Höppner, M. Derivate der Chinaalkaloide. B.
31, 2355.
1899. Koenigs, W. Kondensationsprodukt des Formaldehyds mit Chin-
 aldin. B. **32**, 223.
 Einwirkung von Aldehyden auf Chinolin-Derivate, die eine Methyl- oder
 Methylengruppe in α - oder γ -Stellung enthalten. B. **32**, 3599.
 Koenigs, W. und Lassow, E. *ana*-Nitro- und *ana*-Amino-cinchonin-
 säure. B. **32**, 717.
1900. Koenigs, W. Tetrahydro- α -chinolylpropionsäure. B. **33**, 218.
 Überführung von Chinaalkaloiden in Derivate des γ -Phenyl-chinolins.
 J. pr. [2] **61**, 1.
1901. Koenigs, W. Kondensationen von Formaldehyd mit Verbindungen
 der Chinolin- und Pyridinreihe. B. **34**, 4322.
 Kondensationsprodukte der Homonicotinsäure (γ -Methyl-nicotinsäure)
 mit Formaldehyd und Acetaldehyd. B. **34**, 4336.
 Koenigs, W. und Bischkopff, E. Kondensation von Formaldehyd
 mit α -Äthyl-chinolin u. α -Äthyl- β -methyl-chinolin. B. **34**, 4327.
 Koenigs, W. und Knorr, E. Derivate des Traubenzuckers und der
 Galaktose. B. **34**, 957.
 Heptaacetyl-maltosenitrat (Aceto-nitromaltose) und Heptaacetyl- β -methyl-
 maltosid. B. **34**, 4343.
 Koenigs, W. und Stockhausen, F. Kondensationen von β -Methyl-
 chinaldin und Chinaldin- β -carbonsäuren mit Formaldehyd. B. **34**, 4330.
1902. Koenigs, W. Kondensation des γ -Methyl- β -äthyl-pyridins mit Form-
 aldehyd. B. **35**, 1349.
 Koenigs, W. und Hoppe, G. Kondensation von Formaldehyd mit
 α -Picolin und α -Äthyl-pyridin. B. **35**, 1343.
 Koenigs, W. und Schöneward, H. Anlagerung von schwefliger
 Säure an Conchinin und Chinin. B. **35**, 2980.

- Koenigs, W. und Stockhausen, F. β -Oxy-chinaldin und Kondensation des β -Chlor-chinaldins mit Formaldehyd. B. 35, 2554.
1903. Koenigs, W. Nekrolog auf H. von Pechmann. B. 36, 4417.
Koenigs, W. und Happe, G. α -Piperidyl-essigsäure und Kondensationen von γ -Picolin und α, α' -Dimethyl-pyridin mit Formaldehyd. B. 36, 2904.
1904. Koenigs, W. β -Äthyl-chinuclidin. B. 37, 3244.
Koenigs, W. und Mengel, A. Derivate des α, γ -Dimethyl-chinolins und des α, γ, α' -Trimethyl-pyridins. B. 37, 1322.
Koenigs, W. und Müller, A. Chinolyl- γ -acrylsäure und α -propionsäure. B. 37, 1337.
1905. Koenigs, W. und Bentheim, A. v. Kondensation von α, α', γ -Trimethyl-pyridin mit Benzaldehyd. B. 38, 3907.
Koenigs, W. und Bernhart, K. Reduktion des γ -Methyl- β -äthyl-pyridins (β -Kollidins). B. 38, 3042.
 β, γ -Diäthyl-pyridin und -piperidin, β -Äthyl-chinuclidin. B. 38, 3049.
Tetrahydro-aldehydkollidin. B. 38, 3928.
1906. Koenigs, W. Über das Merochinen und über die Konstitution der Chinaalkaloide. A. 347, 143.
1907. Koenigs, W. und Bernhart, K. und Hell, J. Oxim des *N*-Methyl-cinchotoxins und Umlagerung desselben durch die Beckmannsche Reaktion. B. 40, 648.
Oxim des *N*-Methyl-cinchotoxins und -cinchotintoxins und deren Umlagerung durch die Beckmannsche Reaktion. B. 40, 2873.
Vierfach hydrierte Pyridinbasen. B. 40, 3199.
1908. Koenigs, W. und Bernhart, K. Notiz über *N*- p -Oxybenzol-piperidin. B. 41, 499.